



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.



@wecantogether



https://linktr.ee/together_we_can



@wecantogether0



wecantogether70@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



@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, 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 °C.

Données :

Couple acide/base	$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$
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.

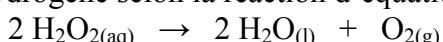
Deuxième exercice (6 points) Cinétique de la décomposition d'une eau oxygénée

On se propose d'étudier, à 25°C et en présence d'ions 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 mL . On place cette fiole sur une balance de précision.

À $t = 0$, on verse dans la fiole 2 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 Δm 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°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 Δm (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 H_2O_2 à différents instants t :

t(min)	0	2	3	4	8	10	15	20	30	35	40
n(H_2O_2) (10^{-2}mol)	4,46	4,46	4,33	4,15	3,33	2,90	2,17	1,83	1,43	1,27	1,21

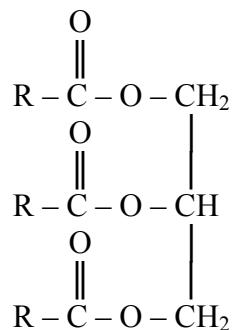
- Tracer, sur un papier millimétré, la courbe $n(\text{H}_2\text{O}_2) = f(t)$. Prendre les échelles suivantes : abscisses : 1 cm pour 2 min ; ordonnées : 5 cm pour $1,00 \times 10^{-2}$ mol.
- Déterminer la vitesse moyenne de disparition de H_2O_2 , en $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$, entre les deux instants $t_1 = 10$ min et $t_2 = 25$ min.
- Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction.
- Après un certain temps t, on note une valeur de Δm égale à 713 mg.
Identifier les espèces chimiques présentes dans la solution obtenue à cet instant t.

Troisième exercice (7 points) **Synthèse d'un ester à partir d'un corps gras (A)**

Un corps gras est un triglycéride dérivant d'un acide gras de formule $\text{R}-\text{COOH}$ et du glycérol de formule $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$.

Données :

- Masse molaire atomique en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: $M_{\text{H}} = 1$; $M_{\text{O}} = 16$; $M_{\text{C}} = 12$.
- Formule du corps gras (A) :



- R est un radical alkyle.

Remarque :

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

I- Formule du corps gras (A)

Le corps gras (A) a comme composition massique centésimale :

C : 59,6 % ; O : 31,8 % ; H : 8,6 %.

- Montrer que la formule moléculaire de (A) est $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_6$ et la formule de R est C_3H_7 .
- Écrire la formule semi-développée de (A).

II- Saponification de (A)

On saponifie le corps gras (A) par une solution d'hydroxyde de sodium.

- Écrire l'équation de la réaction de saponification et donner le nom du savon formé.

- 2- Citer deux caractéristiques de cette réaction.
 - 3- On se propose d'utiliser le montage ci-dessous pour saponifier (A). Relever l'erreur dans ce montage. Justifier
-
- 4- Préciser le rôle du chauffage et celui du reflux durant la saponification.
 - 5- Indiquer les deux étapes à suivre pour séparer le savon des autres constituants du mélange réactionnel.

III- Synthèse d'un ester à odeur d'ananas

- 1- Une solution aqueuse du savon déjà obtenu est traitée par une solution d'acide fort. Écrire l'équation de la réaction qui a eu lieu en admettant qu'elle est totale.
- 2- L'acide carboxylique obtenu dans la réaction précédente est chauffé avec l'éthanol en présence de l'acide sulfurique comme catalyseur. On obtient un composé organique (E) présent dans l'essence d'ananas. Écrire l'équation de la réaction et donner le nom systématique de (E).
- 3- Déterminer le nombre de moles de (E) obtenu à partir de 1 kg de (A), sachant que le rendement de toutes les réactions est 60 %.

Premier exercice (7 points)

Réponse attendue	Note	Remarques
<p>I-</p> <p>1- La concentration molaire d'une solution est donnée par : $C = \frac{n(\text{soluté})_{\text{mol}}}{V(\text{solution})_L} = \frac{m(\text{soluté})_g}{M(\text{soluté})_{\text{g/mol}} \times V \times 10^{-3}}$</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 : $V_0 = \frac{100}{141} = 0,71 \text{ mL}$. Ce volume ne peut pas être prélevé avec la pipette disponible jaugée.</p> <p>II-</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: Cl^- et NH_4^+. Les ions Cl^- sont indifférents, tandis que NH_4^+ est acide, il réagit avec l'eau pour rendre le milieu acide.</p> <p>b)</p> <p>* <u>La concentration d'ammoniac dans le Windex :</u></p> <p>à l'équivalence, le nombre de moles de NH_3 dans 25 mL de « Windex » est égal au nombre de moles de H_3O^+ 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>* <u>Le volume de l'ammoniac nécessaire pour préparer 1 L de « Windex » :</u></p> $V(\text{NH}_3) = n(\text{NH}_3) \times V_m = C(\text{NH}_3) \times V \times V_m$; d'où : $V(\text{NH}_3) = 0,06 \times 1 \times 24 = 1,44 \text{ L}$.		

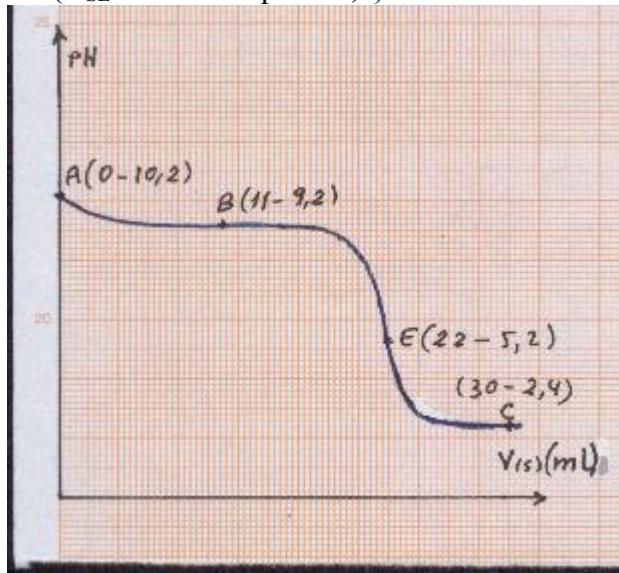
3- Les quatre points remarquables sont :

A : ($V_S = 0$ – pH = 10,2) ;

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

C : ($V_S = 30$ mL – pH = 2,4)

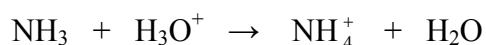
E : ($V_{SE} = 22$ mL – pH = 5,2)



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 :



$$\begin{array}{cccc} \text{E}_{\text{initial}} & n_b & n_a & 0 \\ \text{Solution finale} (n_b - n_a) & \sim 0 & & n_a \end{array}$$

$[\text{NH}_4^+] = \frac{n_a}{V}$ et $[\text{NH}_3] = \frac{(n_b - n_a)}{V}$. Or, dans une solution :

$n_{\text{soluté en mol}} = C \text{ en mol.L}^{-1} \times V \text{ en L}$; 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
<p>I-</p> <p>1- a) La réalisation de cette étude à la température de 40 °C fait augmenter la vitesse de la réaction car l'élévation de la température fait augmenter la vitesse de la réaction.</p> <p>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.</p> <p>2- D'après l'équation : $2 \text{ H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{ O}_2$, on a: à chaque instant t : $n(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{réagissant}} = 2 n(\text{O}_2)_{\text{formé}}$.</p> <p>Et on a encore : le nombre de moles de H_2O_2 restant à l'instant t = $n(\text{H}_2\text{O}_2)_t = n(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{initial}} - n(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{réagissant}} = n(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{initial}} - 2 n(\text{O}_2)_{\text{formé}}$.</p> <p>Or, $n(\text{O}_2) = \frac{\Delta m}{M(O_2)}$,</p> <p>et $n(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{initial}} = Cx50 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0,893 \times 0,05 = 4,46 \times 10^{-2} \text{ mol}$</p> <p>On a alors : $n(\text{H}_2\text{O}_2)_t = 4,46 \times 10^{-2} - \frac{2\Delta m}{32}$</p> <p>= $4,46 \times 10^{-2} - \frac{\Delta m}{16}$. Où Δm est exprimée en g.</p> <p>II-</p> <p>1-</p> <p>2- La vitesse moyenne de disparition de H_2O_2 entre les deux instants $t_1 = 10 \text{ min}$ et $t_2 = 25 \text{ min}$ est donnée par :</p> $\bar{v} = - \frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)_{25} - n(\text{H}_2\text{O}_2)_{10}}{25 - 10}$ <p>D'après la courbe, $n(\text{H}_2\text{O}_2)_{10} = 2,90 \times 10^{-2} \text{ mol}$ et $n(\text{H}_2\text{O}_2)_{25} = 1,60 \times 10^{-2} \text{ mol}$.</p>		

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

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 :

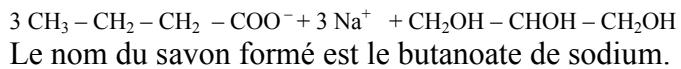
$$n(\text{H}_2\text{O}_2)_t = 4,46 \times 10^{-2} - \frac{713 \times 10^{-3}}{16} \approx 0.$$

On en déduit que H_2O_2 a réagi totalement et les espèces chimiques présentes dans la solution obtenue sont : H_2O qui est solvant et un produit de la réaction,

Fe^{3+} qui est un catalyseur et NO_3^- qui est indifférent.

Troisième exercice (7 points) S. V.

Réponse attendue	Note	Remarques
<p>I- Formule de (A)</p> <p>1- La formule de (A) peut s'écrire : $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$. 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 : $x = 15$ et $y = 26$. La formule moléculaire de (A) est alors : $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_6$.</p> <p>Par analogie avec la formule donnée, on tire que chaque radical R contient $\frac{15-6}{3} = 3$ atomes de carbone et $\frac{26-5}{3} = 7$ atomes d'hydrogène. La formule de R est alors : C_3H_7.</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}{ccccccc} & & & \text{O} & & & \\ & & & \parallel & & & \\ \text{CH}_3 & - \text{CH}_2 & - \text{CH}_2 & - \text{C} & - \text{O} & - \text{CH}_2 & \\ & & & \parallel & & & \\ & & & \text{O} & & \text{CH} & \\ & & & \parallel & & & \\ \text{CH}_3 & - \text{CH}_2 & - \text{CH}_2 & - \text{C} & - \text{O} & - \text{CH}_2 & \\ & & & \parallel & & & \\ & & & \text{O} & & \text{CH}_2 & \\ & & & \parallel & & & \\ \text{CH}_3 & - \text{CH}_2 & - \text{CH}_2 & - \text{C} & - \text{O} & - \text{CH}_2 & \end{array} $ <p>II- Saponification de (A)</p> <p>1) L'équation de la réaction de saponification est :</p> $ \begin{array}{ccccccc} & & & \text{O} & & & \\ & & & \parallel & & & \\ \text{CH}_3 & - \text{CH}_2 & - \text{CH}_2 & - \text{C} & - \text{O} & - \text{CH}_2 & \\ & & & \parallel & & & \\ & & & \text{O} & & \text{CH} & + 3 \text{Na}^+ + 3 \text{HO}^- \rightarrow \\ & & & \parallel & & & \\ & & & \text{O} & & \text{CH}_2 & \\ & & & \parallel & & & \\ \text{CH}_3 & - \text{CH}_2 & - \text{CH}_2 & - \text{C} & - \text{O} & - \text{CH}_2 & \end{array} $		



Le nom du savon formé est le butanoate de sodium.

2) Cette réaction est lente et totale.

3) **Erreur** : le réfrigérant à boules est bouché.

Justification : Le chauffage, avec un réfrigérant bouché, augmente la pression à l'intérieur du montage. Cette pression provoquerait l'éclatement du montage.

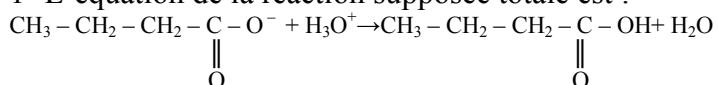
4) - Le chauffage a pour rôle d'accélérer la réaction de saponification.

- Le rôle du reflux est d'empêcher la perte des constituants du mélange réactionnel par condensation de leurs vapeurs.

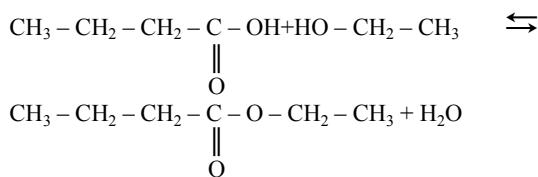
5- Les deux principales étapes à suivre pour séparer le savon d'autres constituants sont par ordre le relargage (précipitation) et la filtration (séparation du solide).

III- Synthèse de l'ester

1- L'équation de la réaction supposée totale est :



2- Il s'agit d'une réaction d'estérification dont l'équation est :



Le nom systématique de l'ester (E) est le butanoate d'éthyle.

3- La quantité de matière initiale de (A) :

$$n(A)_{\text{initial}} = \frac{m_A}{M_A} = \frac{1000}{302} \text{ mol.}$$

$$(M_A = 12 \times 15 + 26 + 16 \times 6 = 302 \text{ g.mol}^{-1}).$$

D'après la série d'équations, la quantité de matière de l'ester qui peut être obtenu si le rendement est total :

$$n(\text{ester})_{\text{formé}} = 3 n(A)_{\text{initial}}$$

Or le rendement est 60 % et par conséquent la quantité

$$\text{de l'ester formé est : } n = 3 \times \frac{1000}{302} \times 0,60 \approx 6 \text{ mol.}$$

Troisième exercice (7 points) S. G.

Réponse attendue	Note	Remarque
I- <p>1- La formule générale d'un monoalcool à chaîne carbonée saturée et non cyclique est de la forme $C_nH_{2n+2}O$. Sa masse molaire est $M = 14n + 2 + 16$ où le pourcentage en masse d'oxygène :</p> <p>$26,67 = \frac{16 \times 100}{14n + 18}$; d'où $n = 3$ et la formule moléculaire de (A) est alors : C_3H_8O.</p>		

2- Les formules semi-développées des isomères possibles de (A) sont:
 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ et $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$.

II-

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

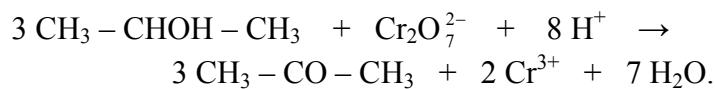
prouve que (B) est une cétone. La formule de (B) sera
 $\text{CH}_3 - \overset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}} - \text{CH}_3$

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^{ème} 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 graphique (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 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 (6,5 points) Identification d'un composé organique (B)

Un composé organique gazeux (B) possède l'odeur du poisson pourri. L'analyse élémentaire de (B) a montré qu'il est constitué de trois éléments : carbone, hydrogène et azote.

Données

- Étude réalisée à 25 °C.
- Volume molaire d'un gaz : $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$.
- Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.
- Masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : $M_H = 1$; $M_C = 12$; $M_N = 14$.

I- Nature acido-basique de (B)

On prépare un litre d'une solution (S) en dissolvant 0,48 L de (B) dans de l'eau distillée. La mesure du pH de cette solution a donné la valeur 11,1.

- 1- Déterminer la concentration initiale C_B de la solution (S).
- 2- Montrer que le composé (B) est une base faible.
- 3- Le composé (B) réagit avec l'eau selon l'équation suivante :

$$\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}^- + \text{BH}^+$$

Déterminer la valeur du pK_a du couple BH^+/B .

II- Détermination de la masse molaire de (B)

On prépare une solution (S') en dissolvant 150 mg de (B) dans de l'eau distillée. On dose (S') par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est atteinte lorsqu'on a versé 25,4 mL de la solution acide.

- 1- Écrire l'équation de la réaction de dosage.
- 2- Montrer que la masse molaire de (B) est $M = 59,05 \text{ g.mol}^{-1}$.

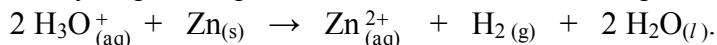
III- Identification de (B)

L'étude montre que le composé (B) est une monoamine saturée.

- 1- Vérifier que la formule moléculaire de (B) est C_3H_9N .
- 2- Écrire les formules semi-développées des isomères possibles de (B).
- 3- Identifier (B) sachant qu'il ne réagit pas avec les chlorures d'acyle.

Deuxième exercice (7,5 points)
Cinétique de la réaction entre l'acide chlorhydrique et le zinc

Une solution d'acide chlorhydrique attaque le zinc selon la réaction d'équation suivante :



Le but de cet exercice est d'étudier la cinétique de cette réaction.

Données

- Masse molaire atomique : $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Volume molaire d'un gaz dans les conditions de l'expérience : $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$.

I- Étude préliminaire

Au temps $t = 0$, on verse $V_a = 40 \text{ mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 0,500 \text{ mol.L}^{-1}$ dans un flacon contenant une masse $m = 1 \text{ g}$ de poudre de zinc. On admet que le volume du milieu réactionnel reste constant.

On recueille le gaz dihydrogène formé au cours du temps et on mesure son volume.

- 1- Expliquer l'avantage de l'utilisation de la poudre de zinc et non pas une lame de zinc dans cette étude.
- 2- Déterminer à $t = \infty$ la concentration en ions Zn^{2+} : $[\text{Zn}^{2+}]_\infty$
- 3- Montrer que la concentration en ions H_3O^+ , $[\text{H}_3\text{O}^+]_0$ à $t = 0$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]_t$ à chaque instant t , sont reliées au volume de dihydrogène V_{H_2} , formé à chaque instant t , par la relation

$$\text{suivante : } [\text{H}_3\text{O}^+]_t = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 - \frac{V_{\text{H}_2}}{480} \text{ où } V_{\text{H}_2} \text{ est exprimé en mL.}$$

II- Cinétique de la réaction

Les résultats de cette expérience sont groupés dans le tableau suivant :

$t \text{ (s)}$	0	100	200	300	400	500	600	800	1000
$V_{\text{H}_2} \text{ (mL)}$	0	80	132	154	168	178	183	188	192
$[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	x	0,333	0,225	0,179	0,150	0,129	0,119	y	0,100

- 1- Donner la valeur de x et calculer celle de y dans le tableau ci-dessus.
- 2- Tracer, sur le papier millimétré, la courbe $[\text{H}_3\text{O}^+] = f(t)$. Prendre les échelles suivantes : abscisses : 1 cm = 100 s ; ordonnées : 1 cm = 0,05 mol.L⁻¹.
- 3- Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction.
- 4- Donner la relation entre la vitesse de formation des ions Zn^{2+} et celle de disparition des ions H_3O^+ à chaque instant t .
- 5- Tracer, sur le même graphe, l'allure de la courbe qui représente la variation de la concentration des ions Zn^{2+} en fonction du temps : $[\text{Zn}^{2+}] = g(t)$ et passant par les trois points d'abscisses : $t = 0$, $t = t_{1/2}$ et $t = 1000 \text{ s}$.

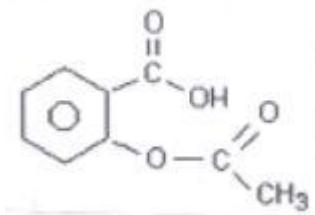
Troisième exercice (6 points)

Dosage de l'aspirine

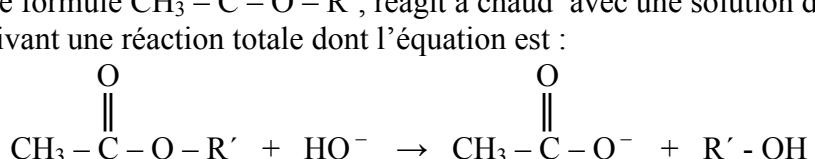
L'aspirine est l'un des médicaments le plus consommé dans le monde. Le but de cet exercice est de doser l'acide acétylsalicylique contenu dans un comprimé d'aspirine simple « 300 » vendue sur le marché libanais. (« 300 » représente la masse, en mg, d'acide acétylsalicylique pure dans un comprimé)

Données

- Formule structurale de l'acide acétylsalicylique :

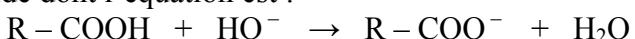


- pK_a (acide acétylsalicylique/ion acétylsalicylate) = 3,5
- $M(\text{acide acétylsalicylique}) = 180 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Un ester, de formule $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - \text{R}'$, réagit à chaud avec une solution d'hydroxyde de sodium suivant une réaction totale dont l'équation est :



I- Réaction acido-basique

Un acide faible, de formule $\text{R} - \text{COOH}$, réagit à froid avec une solution d'hydroxyde de sodium suivant une réaction rapide dont l'équation est :



Vérifier que cette réaction est totale, sachant que :

$$pK_a(\text{R} - \text{COOH}/\text{R} - \text{COO}^-) < 5 \text{ et } pK_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) = 14.$$

II- Préparation d'une solution d'acide acétylsalicylique

On broie soigneusement un comprimé d'aspirine simple « 300 » et on introduit la poudre obtenue dans une fiole jaugée convenable partiellement remplie d'eau distillée.

On agite jusqu'à dissolution totale de cette poudre, puis on ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Soit (S) la solution obtenue.

Sachant qu'on ne dispose au laboratoire que des fioles jaugées de capacités respectives 50 mL et 200 mL et que la solubilité de l'acide acétylsalicylique dans l'eau, à 25 °C, est $3,4 \text{ g.L}^{-1}$, montrer que la fiole jaugée convenable pour préparer (S) est celle de 200 mL.

III- Réalisation du dosage

Le dosage acido-basique de la solution (S) de volume 200 mL est réalisé à froid par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

- 1- Le volume ajouté à l'équivalence est $V_{bE} = 17 \text{ mL}$. Vérifier que la masse d'acide acétylsalicylique dans le comprimé de cette aspirine est voisine de 300 mg.
- 2- Reproduire sur la copie des réponses la formule de l'aspirine. Encadrer les deux groupements fonctionnels oxygénés que présente la molécule d'aspirine et donner leurs noms.
- 3- Donner les noms des deux réactions qui peuvent avoir lieu entre les ions hydroxyde HO^- et l'aspirine à chaud.
- 4- Conclure pourquoi ce dosage acido-basique doit être réalisé à froid.

Premier exercice (6.5 points)

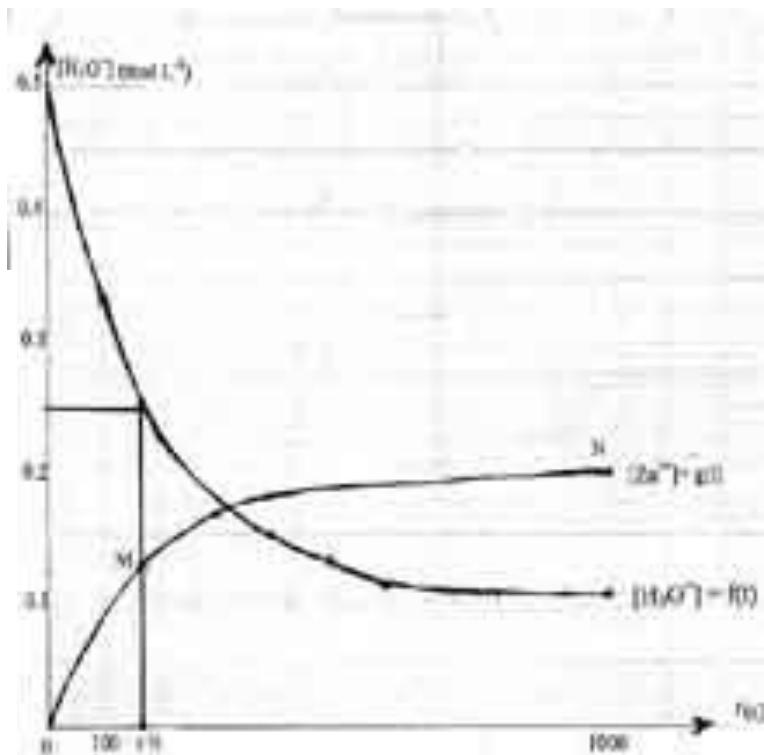
Réponse attendue	Remarques
<p>I-</p> <p>1- La concentration C_B, exprimée en mol.L⁻¹, est donnée par :</p> $C_B = \frac{n_{solute} \text{en mol}}{V_{solution} \text{en L}} = \frac{V_{soluté}}{V_m}$ <p>et $V = 1 \text{ L}$, on aura $C_B = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$.</p> <p>2-La relation $\text{pH} = \text{pK}_e + \log [\text{HO}^-]$ permet de calculer $[\text{HO}^-]$. Avec : $\text{pH} = 11,1$; $\text{pK}_e = 14$ on tire : $[\text{HO}^-] = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} < C = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$. Le composé (B) est donc une base faible.</p> <p>3- Détermination du pK_a :</p> $\begin{array}{rcccl} \text{B} & + & \text{H}_2\text{O} & \rightleftharpoons & \text{BH}^+ & + & \text{HO}^- \\ \text{Etat initial (en mol.L}^{-1}\text{)} & 0,02 & & & 0 & & 0 \\ \text{À l'équilibre} & 0,02 - x & & & x & & x \end{array}$ <p>La relation : $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$ permet de calculer pK_a.</p> $\text{pK}_a = \text{pH} - \log \frac{[B]}{[BH^+]} =$ $11,1 - \log \frac{0,02 - x}{x} = 11,1 - \log \frac{0,02 - 1,25 \times 10^{-3}}{1,25 \times 10^{-3}} = 9,92.$	Tout autre raisonnement correct est acceptable.
<p>II-</p> <p>1- L'équation de la réaction de dosage est :</p> $\text{B} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O}$ <p>2- Détermination de la masse molaire de (B).</p> <p>À l'équivalence, on a : $n_{(\text{acide versé})} = n_{(\text{B})}$ introduit dans (S'). Or, dans une solution on a : $n_{(\text{soluté})} = C \times V$. D'où :</p> $C_a \times V_a = n_{(\text{B})}. \text{ Avec : } 0,1 \times 25,4 \times 10^{-3} = n_{(\text{B})} = \frac{m_B}{M_B} = \frac{150 \times 10^{-3}}{M_B}. \text{ On tire } M_{(\text{B})} = 59,05 \text{ g.mol}^{-1}.$	Tout autre raisonnement correct est acceptable.
<p>III-</p> <p>1- La formule d'une monoamine saturée $C_nH_{2n+3}N$ vérifie la valeur pour $n = 3$. $12 \times 3 + 2 \times 3 + 3 + 14 = 59 \text{ g mol.L}^{-1}$. La formule moléculaire est donc : $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$.</p> <p>2- Les formules semi-développées des isomères possibles de (B) sont : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$; $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_3$;</p> <p style="text-align: center;">$\text{CH}_3 - \underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{CH}_3$ et $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{N}}} - \text{CH}_3$.</p> <p>3- Le composé (B) est une amine ne réagissant pas avec les chlorures d'acyle, elle est donc une amine tertiaire de formule : $\text{CH}_3 - \text{N} - \text{CH}_3$</p>	Tout autre raisonnement correct est acceptable.

la triméthylamine, (N, N – diméthylméthanamine).	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	
--	---	--

Deuxième exercice (7,5 points)

Réponse attendue	Remarques
<p>I-</p> <p>1- La surface de contact entre les réactifs dans le cas (poudre de zinc + solution d'acide chlorhydrique) est plus grande que dans le cas (lame de zinc + solution d'acide chlorhydrique). Par conséquent, la vitesse de la réaction, dans le premier cas, est plus grande.</p> <p>2- Détermination du réactif limitant :</p> $R_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{initial}}}{2} = \frac{C_a \cdot V_a}{2} = \frac{0,5 \cdot 40 \cdot 10^{-3}}{2} = 1,10^{-2}$ $R_{\text{Zn}} = \frac{n(\text{Zn})_{\text{introduit}}}{1} = \frac{m(\text{Zn})_{\text{introduit}}}{M(\text{Zn})} = \frac{1}{65,4} = 1,5 \cdot 10^{-2}.$ <p>Comme $R_{\text{H}_3\text{O}^+} < R_{\text{Zn}}$, H_3O^+ est le réactif limitant.</p> <p>D'après la stœchiométrie de l'équation, on peut écrire :</p> $n(\text{Zn}^{2+}) \text{ formé à l'}\infty = \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{initial}}}{2} = 1,10^{-2} \text{ mol. D'où :}$ $[\text{Zn}^{2+}]_\infty = \frac{n(\text{Zn}^{2+})}{V_a} = \frac{1,10^{-2}}{40 \cdot 10^{-3}} = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}.$ <p>3-</p> <p>À chaque instant t</p> $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{restant}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{initial}} - n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{réagissant}}.$ <p>D'après la stœchiométrie de l'équation, on a : à chaque instant t</p> $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{réagissant}} = 2 n(\text{H}_2) \text{ formé. D'où :}$ $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{restant}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{initial}} - 2 n(\text{H}_2) \text{ formé. En divisant par le volume constant de la solution, } 40 \cdot 10^{-3} \text{ L, on aura alors :}$ $[\text{H}_3\text{O}^+]_t = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 - 2 \cdot \frac{n(\text{H}_2)}{V} = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 - 2 \cdot \frac{V(\text{H}_2) \cdot 10^{-3}}{V_m \cdot V \times 10^{-3}} =$ $[\text{H}_3\text{O}^+]_0 - 2 \cdot \frac{V(\text{H}_2)}{24 \cdot 40} = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 - \frac{V(\text{H}_2)}{480}.$ <p>II-</p> <p>1- <u>Valeur de x :</u> $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = C_a = 0,500 \text{ mol.L}^{-1}.$</p> <p><u>Valeur de y :</u> $y = [\text{H}_3\text{O}^+]_{800} = 0,500 - \frac{188}{480} = 0,108 \text{ mol.L}^{-1}.$</p>	

2-



1- Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la concentration du réactif imitant se réduit à sa moitié :

H_3O^+] à $t_{1/2} = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ qui correspond, d'après le graphe, à :

$$t_{1/2} = 170 \text{ s.}$$

2- D'après les coefficients stœchiométriques de l'équation, les deux vitesses sont liées par : $v_{\text{disparition}}(\text{H}_3\text{O}^+) = 2.v_{\text{formation}}(\text{Zn}^{2+})$.

3- Les trois points : O ($t = 0 \text{ s} ; [\text{Zn}^{2+}] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$) ; M ($t = t_{1/2} = 170 \text{ s} ; [\text{Zn}^{2+}] = 0,125 \text{ mol.L}^{-1}$) et N ($t = 1000 \text{ s} ; [\text{Zn}^{2+}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$).

Troisième exercice (6 points)

Réponse attendue	Remarques
I- L'équation de la réaction est : $\text{RCOOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{RCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$ $K_R = \frac{[\text{RCOO}^-]}{[\text{RCOOH}][\text{HO}^-]} = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCOOH}][\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}$ $K_R =$	Application directe de la formule : 1pt

$$\frac{K_a(RCOOH/RCOO^-)}{K_a(H_2O/HO^-)} = \frac{10^{-pK_a(RCOOH/RCOO^-)}}{10^{-pK_a(H_2O/HO^-)}} = 10^{pK_a(H_2O/HO^-) - pK_a(RCOOH/RCOO^-)}$$

$K_R > 10^9 \gg 10^4$. La réaction est alors totale.

II-

La solubilité de l'aspirine étant 3,4 g, le volume minimal d'eau nécessaire pour dissoudre 300 mg = 0,3 g d'aspirine est donc : $V = \frac{0,3 \times 1}{3,4} = 0,088 \text{ L}$.

La capacité de la fiole ne peut pas être inférieure au volume minimal (88 mL), la fiole convenable alors est celle de capacité 200 mL.

Tout autre raisonnement correct est acceptable.

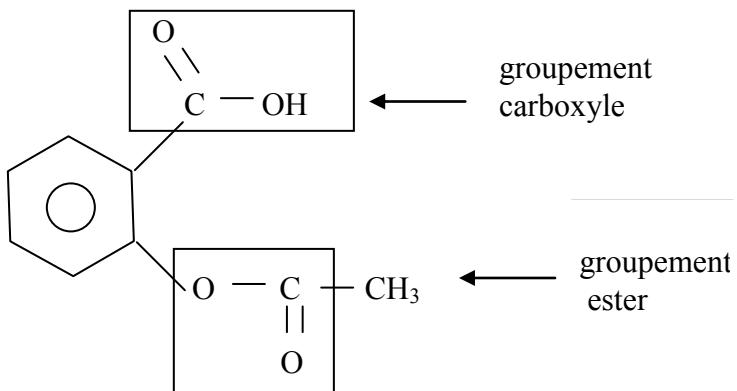
III-

1- À l'équivalence, en se basant sur l'équation de la réaction de dosage, on a :

$n_{(\text{aspirine})}$ contenu dans la solution = $n_{(HO^-)}$ versé.

$$\frac{m}{180} = C_b \times V = 0,1 \times 17 \times 10^{-3}, \text{ d'où : } m = 0,306 \text{ g} \approx 300 \text{ mg.}$$

2



3- La réaction des ions HO⁻ avec le groupement carboxyle est une réaction acido-basique.

La réaction des ions HO⁻ avec le groupement ester est une réaction de saponification.

4- Ce dosage acido-basique est réalisé à froid pour éviter la réaction de saponification qui aura lieu à chaud.

الاسم:
الرقم:

مسابقة في 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) Cinétique d'une oxydation ménagée d'un alcool

Le but de cet exercice est d'étudier la cinétique de l'oxydation ménagée d'un alcool secondaire (A), C_3H_8O , par une solution de permanganate de potassium acidifiée par l'acide sulfureux, H_2SO_4 , selon la réaction lente d'équation :



I- Identification de l'alcool (A) et de son dérivé d'oxydation (B)

- 1- Écrire la formule semi-développée de l'alcool (A) et donner son nom systématique.
- 2- Écrire la formule semi-développée du produit d'oxydation (B) et donner son nom systématique.
- 3- Indiquer ce qu'on observe si on traite un échantillon du composé (B) par :
 - a) le réactif de Schiff ;
 - b) la 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH).

II- Préparation de la solution initiale

On prépare un volume $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution (S) en mélangeant :

- $V_1 = 50 \text{ mL}$ d'une solution de permanganate de potassium de concentration $C_1 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$;
 - $V_2 = 15 \text{ mL}$ d'une solution d'acide sulfurique de concentration $C_2 = 6 \text{ mol.L}^{-1}$;
 - $V_3 = 1 \text{ mL}$ de l'alcool (A) de masse volumique $\mu = 0,8 \text{ g.mL}^{-1}$ et de masse molaire $M_A = 60 \text{ g.mol}^{-1}$;
 - la quantité suffisante d'eau distillée pour compléter le volume à 100 mL .
- 1- Montrer que, à $t = 0$, on a dans la solution (S) les concentrations suivantes : $[\text{MnO}_4^-]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{H}^+]_0 = 1,8 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{C}_3\text{H}_8\text{O}]_0 = 0,133 \text{ mol.L}^{-1}$.
 - 2- Déterminer le réactif limitant.

III- Étude cinétique

On détermine, par une méthode appropriée, la concentration de C_3H_6O à des différents instants t . Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

$t \text{ (min)}$	0	1	2	3	4	6
$[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}] (10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$	0	35	55	68	78	92

- 1- Tracer la courbe $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}] = f(t)$. Prendre les échelles suivantes : abscisses : $1 \text{ cm} = 1 \text{ min}$; ordonnées : $1 \text{ cm} = 10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- 2- Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction.
- 3- Déterminer la vitesse de formation de C_3H_6O à $t = 3 \text{ min}$.

Deuxième exercice (7 points)

Produit ménager : "Destop"

Le "Destop" est un produit ménager utilisé comme déboucheur des canalisations. C'est une solution commerciale concentrée d'hydroxyde de sodium. Le but de cet exercice est de doser l'hydroxyde de sodium dans le "Destop" par une solution d'acide chlorhydrique.

Données :

- Le dosage est réalisé à 25 °C.
- La masse molaire de l'hydroxyde de sodium : $M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g.mol}^{-1}$.

I- Mode opératoire

On réalise au laboratoire les étapes suivantes :

- On prépare 500 mL d'une solution (S) en diluant 100 fois un volume V_0 de la solution de "Destop".
 - On introduit, dans un bécher, un volume $V_b = 20 \text{ mL}$ de la solution (S) et on ajoute de l'eau distillée pour une immersion convenable de l'électrode combinée du pH-mètre.
 - On réalise le dosage pH-métrique de la solution (S) par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 7,2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
 - Le volume d'acide chlorhydrique versé pour atteindre l'équivalence est déterminé graphiquement, sa valeur est : $V_{aE} = 16,8 \text{ mL}$.
- 1- Déterminer le volume V_0 qu'il faut prélever de la solution "Destop" pour préparer la solution (S).
 - 2- Choisir, de la **liste** ci-après, la verrerie utilisée pour :
 - a) mesurer le volume V_b ;
 - b) verser la solution d'acide chlorhydrique dans le bécher.

La liste :

- fioles jaugées : 50 ; 100 et 500 mL
 - pipettes jaugées : 5 ; 10 et 20 mL
 - burette : 25 mL
 - bêchers : 100 ; 250 et 500 mL
- 3- Le dosage de ce produit ménager "Destop" est réalisé après dilution. Donner deux raisons qui justifient cette dilution.

II- Exploitation des résultats

- 1- Écrire l'équation de la réaction de dosage.
- 2- Déterminer la concentration de la solution (S) en hydroxyde de sodium.
- 3- Déduire le pourcentage massique de la solution "Destop" en hydroxyde de sodium, sachant que sa masse volumique est $\mu = 1,22 \text{ g.mL}^{-1}$.
- 4- Justifier si l'ajout de l'eau distillée pour une immersion convenable de l'électrode combinée du pH-mètre affecte :
 - a) la valeur initiale du pH de la solution (S) ;
 - b) la valeur du pH à l'équivalence ;
 - c) le volume V_{aE} .

Troisième exercice (6 points)

L'aspirine

Données :

- pK_a (acide acétylsalicylique/ion acétylsalicylate) = 3,5
- Masse molaire de l'acide salicylique : $M_1 = 138 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Masse molaire de l'acide acétylsalicylique : $M_2 = 180 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Le pH du suc gastrique (estomac) est de l'ordre de 1,2 et celui du milieu intestinal (intestin grêle) est voisin de 5,5.

On lit sur une boîte d'aspirine simple, les informations suivantes :

* Composition

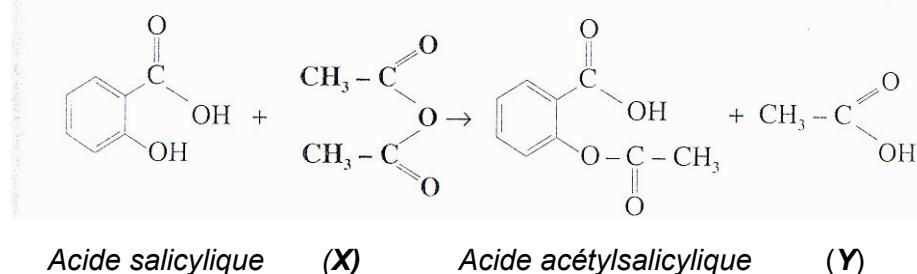
- Acide acétylsalicylique 0,3 g par comprimé.
- Excipient : amidon, gel de silice.
-

* Contre-indications

- L'aspirine solide irrite la muqueuse gastrique.
-

I- Hémisynthèse de l'aspirine

L'hémisynthèse de l'aspirine est réalisée par l'acétylation de l'acide salicylique selon l'équation :



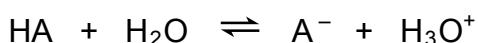
- 1- Donner le nom de chacun des deux composés (**X**) et (**Y**).
- 2- Reproduire sur la copie des réponses la formule de *l'acide acétylsalicylique*. Encadrer les deux groupes fonctionnels oxygénés présents et donner le nom de chacun d'eux.
- 3- Déterminer la quantité de matière d'acide salicylique nécessaire pour fabriquer 100 comprimés d'aspirine simple sachant que le rendement de l'hémisynthèse est 90 %.

II- Solubilité de l'aspirine

On prend trois petits bêchers (étiquetés **a**, **b**, **c**) contenant respectivement : 50 mL de solution d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; 50 mL de solution d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et 50 mL d'eau distillée.

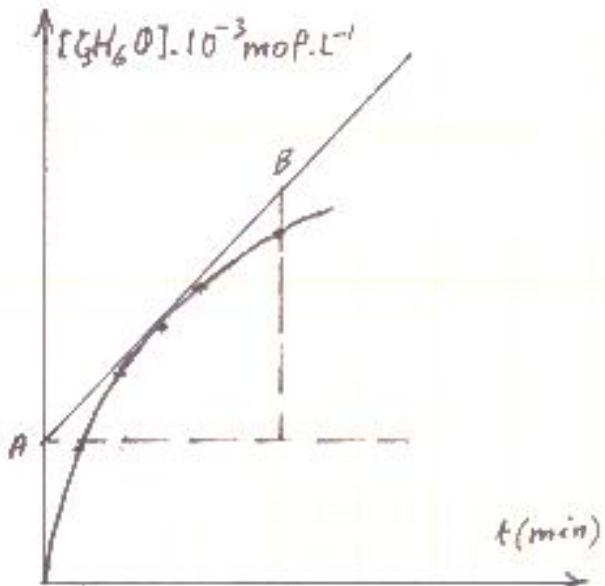
On introduit dans chaque bêcher la poudre correspondant à un comprimé d'aspirine simple broyé soigneusement. On agite à l'aide d'un agitateur magnétique le contenu de chaque bêcher.

L'observation des trois bêchers, montre que l'aspirine est très soluble dans le bêcher **b**, peu soluble dans le bêcher **c** et très peu soluble (pratiquement insoluble) dans le bêcher **a**. L'équation de la réaction de l'acide acétylsalicylique, noté HA, avec l'eau est :



- 1- En se basant sur l'observation, déduire comment varie la solubilité de l'aspirine avec le pH du milieu.
- 2- En utilisant un diagramme de domaines de prédominance des espèces HA et A^- de l'aspirine, préciser l'espèce qui prédomine dans chacune des solutions dans les bêchers **a** et **b**. En déduire sous quelle forme (HA ou A^-) l'aspirine prédomine dans l'estomac et dans le milieu intestinal.
- 3- Un comprimé d'aspirine doit être croqué et avalé avec un grand verre d'eau. Justifier ce fait.

Réponse attendue	Note	Commentaire
I-		
1- Étant un alcool secondaire, le groupe fonctionnel – OH est porté par un atome de carbone secondaire, la formule semi-développée de (A) est donc : CH ₃ – CHOH – CH ₃ , son nom est le propan-2-ol.	0,5	0,25 par formule, 0,25 par nom
2- L'oxydation ménagée de l'alcool secondaire, (A), conduit à une cétone de formule semi-développée : CH ₃ – CO – CH ₃ qui est la propanone.	0,5	
3-	0,5x2	
a)Lorsqu'on traite un échantillon de (B) avec le réactif de Schiff il reste incolore car elle est une cétone,		
b)La DNPH. donne un précipité jaune lorsqu'on traite un échantillon de (B) avec ce réactif (carbonyl ou cétone).	0,25	
II-		
1- La concentration d'une espèce est donnée par :		
$C_{\text{mol.L}^{-1}} = \frac{n(\text{de l'espèce en mol})}{V(\text{solution en L})}$. le nombre de moles de chaque soluté ne varie pas dans le mélange, on aura alors :	0,25	
$[\text{MnO}_4^-]_0 = \frac{C_1 V_1}{V} = \frac{0,2 \times 50 \times 10^{-3}}{100 \times 10^{-3}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.	0,5	
$[\text{H}^+]_0 = \frac{2 \times 6 \times 15 \times 10^{-3}}{100 \times 10^{-3}} = 1,8 \text{ mol.L}^{-1}$.	0,5	
$[\text{C}_3\text{H}_8\text{O}] = \frac{n(C_3\text{H}_8\text{O})}{V} = \frac{\mu \times V_3}{M \times V} = \frac{0,8 \times 1}{60 \times 100 \times 10^{-3}} = 0,133 \text{ mol.L}^{-1}$.		
2- D'après les coefficients stœchiométriques et les nombres de moles des réactifs on tire :	0,5	
$R(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}) = \frac{0,13 \times V}{5} < R(\text{MnO}_4^-) = \frac{0,1 \times V}{2} < R(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{1,8 \times V}{6}$.		
L'alcool (A) est alors le réactif limitant.		
III- 1-	1	



0 1 2 3 4 5 6

2- Le temps de demi-réaction est l'intervalle du temps au bout duquel la quantité initiale du réactif limitant se réduit à sa moitié, c'est-à-dire, l'intervalle du temps au bout duquel la concentration de C_3H_6O formé devient $\frac{0,133}{2} = 0,066 \text{ mol.L}^{-1}$. Cette concentration correspond à $t_{1/2} = 3,7 \text{ min}$ (voir le graphe).

3- La vitesse de formation de C_3H_6O à $t = 3 \text{ min}$ est

$$V = \frac{d[C_3H_6O]}{dt}; \text{ elle est égale au coefficient directeur de la tangente, au point d'abscisse } t = 3, \text{ à la courbe } [C_3H_6O] = f(t).$$

On considère les deux points, de cette tangente :

A ($0 - 38 \times 10^{-3}$) et B($6 - 104 \times 10^{-3}$), d'où :

$$v_3 = \frac{(104 - 38) \times 10^{-3}}{6 - 0} = 11 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \text{L}^{-1} \times \text{min}^{-1}.$$

Deuxième exercice (7 points) Produit ménager "Destop"

Réponse attendue	Note	Commentaire
I-		
1- Le facteur de dilution = $100 = \frac{V}{V_0}$, d'où $V_0 = \frac{500}{100} = 5 \text{ mL}$.	1	Toute autre explication correcte est acceptable
2- a) Pour introduire le volume V_b dans le bêcher on utilise la pipette jaugée de 20 mL.	0,5	
b) On utilise la burette pour verser la solution d'acide chlorhydrique dans le bêcher.	0,5	
3- L'indication du pH-mètre n'est pas précise pour des solutions de concentrations élevées. Puisque le volume d'acide nécessaire pour atteindre l'équivalence vaut 16,8 mL, on a intérêt de diluer la solution commerciale, sinon, on aurait besoin de remplir la burette plusieurs fois et par suite de multiplier le nombre d'erreurs	2 × 0,25	Pour plus de sécurité
II-		
1- L'équation de la réaction de dosage est : $H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2$	0,5	

H ₂ O 2- À l'équivalence, on a : n (HO ⁻) dans 20 mL de (S) = n (H ₃ O ⁺) dans 16,8 mL de la solution acide. Or dans une solution : n (soluté) = CxV. On peut tirer alors : $C_{(S)} = \frac{7,2 \times 10^{-2} \times 16,8 \times 10^{-3}}{20 \times 10^{-3}} \approx 6,05 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ 3- Puisque la solution (S) est obtenue en diluant 100 fois la solution Destop, on tire alors la valeur C = 6,05 mol.L ⁻¹ . La masse de NaOH dans un litre de Destop est donc m = 6,05x40 = 242 g. La masse d'un litre de Destop est : 1,22x1000 = 1220 g. Le pourcentage massique de la solution de Destop en hydroxyde de sodium est alors : $\frac{242 \times 100}{1220} = 19,8 \%$.	1 1,5 0,5 4- a) La dilution de la solution basique (S) fait diminuer la concentration de HO ⁻ , ainsi que la valeur du pH (pH initial diminue). b) à l'équivalence les espèces dans la solution sont : Na ⁺ indifférent ; Cl ⁻ indifférent et H ₂ O qui donne un pH _E = 7. c) Puisque la dilution n'affecte pas la quantité de matière de soluté, le volume V _{aE} n'est donc affecté par l'introduction de l'eau distillée.	Relation 0,5 ; calcul 0,5 3x0,5 0,5 pH _E dépend de la force de l'acide et de la base utilisés qui sont forts ; sa valeur est donc égale à 7
---	--	---

Troisième exercice (6 points) L'aspirine

Réponse attendue	Note	Commentaire
I- 1- (X) est l'anhydride éthanoïque. (Y) est l'acide éthanoïque. 2- HOOC – Φ – O – CO – CH ₃ ; - COOH: groupe carboxyle; ... C – O – CO – ... : group ester. 3- La quantité de matière $n (\text{acide salicylique}) = \frac{100}{90} n (\text{acide acétylsalicylique})$	0,5 0,25x4 1	Anhydride : 0,25 ; acide : 0,25
$n (\text{acide salicylique}) = 100 \times 0,3 \times \frac{1}{180} \times \frac{100}{90} = 0,185 \text{ mol.}$		
II- 1- pH _A est fortement acide < pH _C = 7 (eau distillée) < pH _b est fortement basique. On tire que la solubilité de l'aspirine augmente lorsque pH augmente. 2-	1 0,5	
<p>Dans le bêcher a l'aspirine est pratiquement insoluble HA prédomine.</p> <p>Dans le bêcher b l'aspirine est totalement dissoute sous forme A⁻ donc A⁻ prédomine.</p>	1	

<p>Dans le milieu gastrique le pH = 1,2 < 2,5, HA prédomine. Dans le milieu intestinal le pH = 5,5 > 4,5, A⁻ prédomine.</p> <p>3- Puisque l'aspirine solide irrite la muqueuse gastrique, il faut éviter la présence des agglomérats solides sur la muqueuse, c'est pour cela il faut diluer le milieu gastrique pour augmenter la quantité dissoute de l'aspirine et éviter la présence d'aspirine solide dans l'estomac.</p>	0,5 0,5	
---	------------	--

الاسم:
الرقم:مسابقة في مادة الكيمياء
المدة: ساعتان

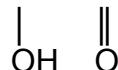
Cette épreuve est constituée de **trois exercices**. Elle comporte trois pages numérotées de 1 à 3.

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

Traiter les trois exercices suivants :

Premier exercice (6 points) Passage du lait à une protéine

Le lactose principal glucide du lait de formule moléculaire $C_{12}H_{22}O_{11}$ se dégrade pour donner l'acide lactique de formule semi développée : $CH_3 - CH - C(OH) - CO$.



Données :

- Masse molaire de l'acide lactique : $M = 90 \text{ g.mol}^{-1}$
- Le lait caillé lorsque la teneur en acide lactique dépasse 5 g.L^{-1}
- Le Lait est frais lorsque la teneur en acide lactique est inférieure à $1,8 \text{ g.L}^{-1}$

I- Étude de la formule semi développée de l'acide lactique

Recopier sur la feuille des réponses la formule semi développée de l'acide lactique.

- Encercler les deux groupes fonctionnels dans la molécule de l'acide lactique et donner les noms correspondants.
- Donner le nom systématique de l'acide lactique.
- Justifier l'existence de deux énantiomères de l'acide lactique. Représenter ces deux énantiomères d'après Cram.
-

II- Dosage de l'acide lactique dans un lait

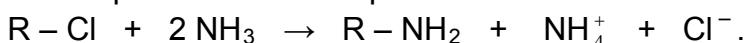
On dose l'acide lactique (acide faible noté HA) dans 20 mL d'un lait par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est atteinte lorsque le volume versé de la solution d'hydroxyde de sodium est $V_{bE} = 11,9 \text{ mL}$.

- Écrire l'équation de la réaction du dosage.
- Calculer la concentration de l'acide lactique dans le lait étudié.
- En déduire si ce lait peut être considéré comme du lait frais ou comme du lait caillé.

III- Passage de l'acide lactique à un acide α-aminé

Un alcool $R - OH$, traité par le chlorure d'hydrogène, donne un produit chloré $R - Cl$ selon la réaction d'équation : $R - OH + HCl \rightarrow R - Cl + H_2O$.

Le composé $R - Cl$ traité par l'ammoniac donne une amine selon la réaction d'équation :



- Écrire les équations des deux réactions permettant de passer de l'acide lactique à l'acide 2-aminopropanoïque.
- Écrire, en se référant aux réactions ci-dessus, l'équation de la réaction de condensation permettant de donner le dipeptide à partir de l'acide 2-aminopropanoïque.

Deuxième exercice (7 points)

Un aldéhyde : l'éthanal

L'éthanal est un composé organique très utilisé dans l'industrie chimique.

Il peut être préparé par réaction d'hydratation de l'éthyne de formule $\text{CH} \equiv \text{CH}$. Il participe à la préparation de l'éthanol, de l'acide éthanoïque, de certains solvants organiques, de produits pharmaceutiques,

Les températures de fusion et d'ébullition de l'éthanal sont respectivement : $\theta_f = -123^\circ\text{C}$ et $\theta_{eb} = 21^\circ\text{C}$.

I- Quelques propriétés de l'éthanal

- 1- Préciser l'état physique de l'éthanal à la température de 18°C .
- 2- Indiquer un test chimique permettant d'identifier le caractère réducteur de l'éthanal et noter l'observation correspondante attendue.
- 3- Écrire l'équation de la réaction permettant de préparer l'acide éthanoïque à partir de l'éthanal. Nommer cette réaction d'oxydation.
- 4- Écrire l'équation de la réaction de préparation de l'éthanal à partir de l'éthyne.

II- Cinétique de la réaction de décomposition de l'éthanal

En phase gazeuse, l'éthanal se décompose à température élevée $T = 780\text{ K}$, suivant la réaction d'équation : $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{CH}_{4(g)} + \text{CO}_{(g)}$

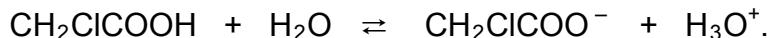
L'étude cinétique de cette réaction a été réalisée en introduisant n_0 mol de $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, dans un récipient de volume V constant préalablement vidé. On mesure la pression totale P_t qui règne dans le récipient en fonction du temps. Cette étude menée à $T = 780\text{ K}$ donne les résultats suivants :

Temps t (min)	0	5	10	15	20	30	40	50	60	80	100
$P_t(10^3\text{Pa})$	24,0	28,0	30,8	33,0	34,8	37,4	38,8	40,0	41,0	42,4	43,2

- 1- Exprimer le nombre total de moles n_t en fonction de n_0 et x où x représente le nombre de moles de CH_4 formé à un instant t .
- 2- Expliquer l'élévation de la pression P_t au cours du temps.
- 3- Calculer la pression totale P_t à la fin de la réaction dans le récipient.
- 4- Tracer, sur un papier millimétré, la courbe représentant la variation de la pression P_t en fonction du temps : $P_t = f(t)$. Prendre les échelles suivantes : abscisses (1 cm pour 10 min) ; ordonnées (1 cm pour $4 \times 10^3\text{ Pa}$)
- 5- Déterminer, graphiquement, le temps de demi-réaction.

Troisième exercice (7 points)
Dilution d'une solution d'acide faible

L'acide chloroacétique est un acide faible qui réagit avec l'eau selon l'équation suivante :



I- Étude d'une solution de cet acide

On prépare 100 mL d'une solution (S) en dissolvant 0,01 mol d'acide chloroacétique dans l'eau distillée.

Le pH de cette solution est 1,93.

- 1- Calculer la concentration C de la solution (S) en acide chloroacétique.
- 2- Établir la relation suivante: $\alpha = \frac{10^{-pH}}{C}$ où α représente le degré de dissociation de l'acide chloroacétique dans l'eau. Calculer α .
- 3- Montrer que le pK_a du couple acide chloroacétique/ion chloroacétate est environ 2,81.

II- Allure de la courbe de dosage de (S) par une base forte

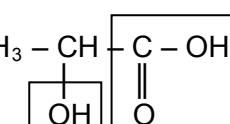
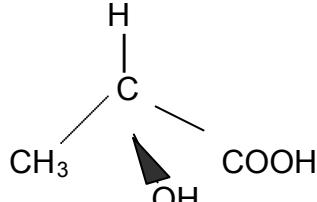
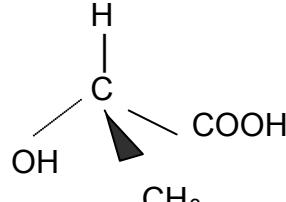
On réalise un suivi pH-métrique en ajoutant progressivement une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$), de concentration $C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, dans un bêcher contenant un volume $V = 20 \text{ mL}$ de la solution (S).

- 1- Calculer le volume de la solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence.
 - 2- Préciser les coordonnées du point de demi-équivalence.
 - 3- Déduire le tracé de l'allure de la courbe : $\text{pH} = f(V_1)$, (V_1 est le volume de la solution basique ajoutée pour réaliser ce suivi. V_1 varie de 0 à 40 mL), sachant que le pH du mélange obtenu est égal à :
 - * 7,78 à l'équivalence ;
 - * 12,5 après avoir ajouté 40 mL de la solution basique .
- Prendre les échelles suivantes :
- abscisses (1 cm pour 2 mL) ; ordonnées (1 cm pour 1 unité du pH)

III- Effet de la dilution de la solution (S)

On dilue dix fois un échantillon de la solution (S). Le pH de la solution obtenue (S') est égal à 2,53.

- 1- Calculer la concentration C' de la solution (S') en acide chloroacétique.
 - 2- Déduire l'influence de la dilution de la solution (S) sur le degré de dissociation de l'acide chloroacétique dans l'eau.
 - 3- On réalise, de nouveau, un suivi pH-métrique en ajoutant progressivement une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ dans un bêcher contenant 20 mL de la solution (S')
 - .La valeur du pH obtenu à l'équivalence, dans ce suivi, est comprise entre : 7 et 7,78.
- Justifier.

Réponse attendue	Note	Commentaire
I- 1-  groupe carboxyle groupe hydroxyle 2- Le nom systématique de l'acide lactique est : l'acide 2-hydroxypropanoïque. 3- Le carbone 2 de la chaîne carbonée est lié à quatre substituants distincts : H ; CH ₃ ; OH et COOH. Ce carbone est alors asymétrique et il y a deux énantiomères de l'acide lactique représentés comme suit :	0,25x4	
	0,5	
	0,5	
II- 1- L'équation de la réaction de dosage est : HA + HO ⁻ → H ₂ O + A ⁻ 2- À l'équivalence, la quantité de matière de l'acide lactique dans 20 mL du lait est égale à la quantité de matière de l'hydroxyde dans V _{bE} . Or n _{en mol} = C _{en mol/L} × V _{en L} . D'où : C _a V _a = C _b V _{bE} et par suite $C_a = \frac{5 \times 10^{-2} \times 11,9}{20} = 2,925 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ 3- La teneur du lait en acide lactique est : C _m = C _a M = 2,925 × 10 ⁻² × 90 = 2,63 g.L ⁻¹ . 1,8 < 2,63 < 5. Le lait n'est ni frais ni caillé.	0,5 0,25x2 0,25x2	Explication 0,25
III- 1- Les équations des réactions : $\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 - \underset{\substack{ \\ \text{OH}}}{\text{CH}} - \underset{\substack{ \\ \text{O}}}{\text{C}} - \text{OH} + \text{HCl} & \rightarrow & \text{CH}_3 - \underset{\substack{ \\ \text{Cl}}}{\text{CH}} - \underset{\substack{ \\ \text{O}}}{\text{C}} - \text{OH} + \text{H}_2\text{O} \end{array}$ $\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 - \underset{\substack{ \\ \text{Cl}}}{\text{CH}} - \underset{\substack{ \\ \text{O}}}{\text{C}} - \text{OH} + 2 \text{NH}_3 & \rightarrow & \text{CH}_3 - \underset{\substack{ \\ \text{NH}_2}}{\text{CH}} - \underset{\substack{ \\ \text{O}}}{\text{C}} - \text{OH} + \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^- \end{array}$	0,5 0,5	
2- L'équation de la réaction de condensation est: $\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 - \underset{\substack{ \\ \text{NH}_2}}{\text{CH}} - \underset{\substack{ \\ \text{O}}}{\text{C}} - \text{OH} + \text{H}_2\text{N} - \underset{\substack{ \\ \text{CH}_3}}{\text{CH}} - \underset{\substack{ \\ \text{O}}}{\text{C}} - \text{OH} & \rightarrow & \text{CH}_3 - \underset{\substack{ \\ \text{NH}_2}}{\text{CH}} - \underset{\substack{ \\ \text{O}}}{\text{C}} - \text{N} - \underset{\substack{ \\ \text{H}}}{\text{CH}} - \underset{\substack{ \\ \text{O}}}{\text{C}} - \text{OH} + \text{H}_2\text{O} \end{array}$	1	

Deuxième exercice (7 points)
Un aldéhyde, l'éthanal

Réponse attendue	Note	Commentaire
I-1- À 18 °C l'éthanal est à l'état liquide car cette température est comprise entre – 123 °C (température de fusion de l'éthanal) et 21 °C (température d'ébullition de l'éthanal).	0,5	0 sans explication
2- L'éthanal est un réducteur, le test à la liqueur de Fehling donnant un précipité rouge brique identifie ce caractère réducteur.	0,25x2	N'importe quel autre test correct est acceptable
3- Les équations des réactions permettant de passer de l'éthanal à l'éthanoate d'éthyle sont : $\text{CH}_3 - \underset{\substack{ \\ \text{O}}}{\text{C}} - \text{H} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 - \underset{\substack{ \\ \text{O}}}{\text{C}} - \text{OH}$	0,5	

$\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\overset{ }{\text{C}}} - \text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\overset{ }{\text{C}}} - \text{OH} + \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\overset{ }{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,5 0,5																								
II-																									
1- L'équation de la réaction est :																									
$\begin{array}{ccc} \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_{(\text{g})} & \rightarrow & \text{CH}_4_{(\text{g})} + \text{CO}_{(\text{g})} \\ t = 0 & n_0 & 0 & 0 & n_t = n_0 \\ t & n_0 - x & x & x & n_t = n_0 + x \end{array}$	1																								
2- Travaillant à $T = \text{cte}$ et $V = \text{cte}$, d'après l'équation d'état du gaz parfait : $PV = nRT$, P_t est directement proportionnelle à n_t , comme n_t augmente durant le temps P_t augmente.	0,5																								
3- A la fin de la réaction, on a : $n_{t\infty} = 2n_0$; d'où $P_{t\infty} = 2P_0 = 2 \times 24 \cdot 10^3 = 48 \cdot 10^3 \text{ Pa}$.	0,5																								
4-																									
<p>A graph showing the relationship between pressure P_t (in units of 10^3 Pa) and time t (in minutes). The y-axis ranges from 0 to 48, and the x-axis ranges from 0 to 50. The curve starts at the origin (0, 0) and follows a smooth, increasing path that levels off as it approaches a horizontal asymptote at $P_t = 48$. A vertical dashed line is drawn through the curve at $t = 25$ minutes, which corresponds to a pressure of $P_t = 36$ on the y-axis. This point is marked with a small square on the curve.</p> <table border="1"> <caption>Data points estimated from the graph</caption> <thead> <tr> <th>t (min)</th> <th>$P_t (10^3 \text{ Pa})$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>24</td></tr> <tr><td>5</td><td>27</td></tr> <tr><td>10</td><td>30</td></tr> <tr><td>15</td><td>32</td></tr> <tr><td>20</td><td>34</td></tr> <tr><td>25</td><td>36</td></tr> <tr><td>30</td><td>37</td></tr> <tr><td>35</td><td>38</td></tr> <tr><td>40</td><td>39</td></tr> <tr><td>45</td><td>40</td></tr> <tr><td>50</td><td>41</td></tr> </tbody> </table>	t (min)	$P_t (10^3 \text{ Pa})$	0	24	5	27	10	30	15	32	20	34	25	36	30	37	35	38	40	39	45	40	50	41	1
t (min)	$P_t (10^3 \text{ Pa})$																								
0	24																								
5	27																								
10	30																								
15	32																								
20	34																								
25	36																								
30	37																								
35	38																								
40	39																								
45	40																								
50	41																								
5- Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel le nombre de moles d'éthanal se réduit de n_0 à sa moitié $n_0/2$ et $P_{t1/2} = \frac{3}{2}P_0 = 36 \times 10^3 \text{ Pa}$. Graphiquement On a : $t_{1/2} = 25 \text{ min}$.	1,5																								

Troisième exercice (7 points)
Dilution d'une solution d'un acide faible

Réponse attendue	Note	Commentaire
I-		
1- La concentration de la solution est donnée par :	0,5	
$C = n_{\text{mol (soluté)}} / V_{\text{L (solution)}} = \frac{0,01}{0,1} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.		
2- D'après l'équation de la réaction de l'acide avec l'eau :	1	
$\text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{ClCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $t = 0 \quad \begin{matrix} C & 0 & 0 \\ C(1 - \alpha) & C\alpha & C\alpha \end{matrix}$ $t \quad \begin{matrix} & & \\ & & \end{matrix}$ on tire : $[\text{H}_3\text{O}^+] = C\alpha$. D'où : $\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C} = \frac{10^{-pH}}{C} = 0,12$		
3- La constante K_a a pour expression : $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{CH}_2\text{ClCOO}^-]}{[\text{CH}_2\text{ClCOOH}]} = \frac{(10^{-1,93})^2}{0,1 - 10^{-1,93}} = 10^{-2,81}$ et $\text{p}K_a = 2,81$.	0,75	
II-		
1- À l'équivalence $n_{\text{acide chloroéthanoïque dans 20 mL}} = n_{\text{HO}^- \text{ ajouté}}$.	0,5	
D'où : $V_{bE} = \frac{C_A \cdot V}{C_1} = \frac{0,1 \cdot 20}{0,1} = 20 \text{ mL}$.		
2- Les coordonnées du point de demi-équivalence E' sont : $\text{pH} = \text{p}K_a = 2,81$ et $V = \frac{V_{bE}}{2} = 10 \text{ mL}$.	0,5	
3- La courbe admet deux points d'inflexion : E (20 – 7,78) et E' (10 – 2,81) et passe par les deux points : A (0 – 1,93) et B (40 – 12,5).	1,5	
4-		

<p>III-</p> <p>1- Puisque la solution est diluée dix fois, la concentration de la solution diluée $C' = C/10 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.</p> <p>2- $\alpha' = \frac{10^{-2,53}}{10^{-2}} = 0,295 > \alpha$. La dilution fait augmenter le degré de dissociation de l'acide chloroacétoïque.</p> <p>3- À l'équivalence, les espèces majoritaires sont les mêmes que dans le dosage précédent, Na^+ indifférent et $\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$ a un caractère basique mais avec une concentration plus faible que la précédente ; le pH reste donc supérieur à 7 mais inférieur à 7,78.</p>	0.5 0.75 1	
---	------------------	--

الاسم:
الرقم:مسابقة في مادة الفيزياء
المدة: ساعتان

Cette épreuve, formée de trois exercices obligatoires, est constituée de quatre pages numérotées de 1 à 4.

Les calculatrices non programmables sont autorisées.

Premier exercice : (6 ½ pts) Vérification de la deuxième loi de Newton

Un mobile (S), de masse $M = 100 \text{ g}$ et de centre d'inertie G, peut glisser sur un rail incliné d'un angle α sur l'horizontale tel que $\sin\alpha = 0,40$. G peut alors se déplacer sur un axe $x'x$ parallèle au rail (figure 1). On donne $g = 10 \text{ m/s}^2$.

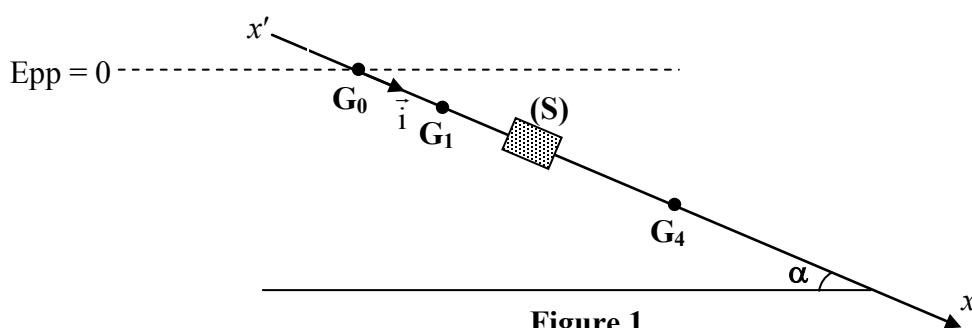


Figure 1

On lâche (S) sans vitesse initiale à la date $t_0 = 0$ et on enregistre, à des intervalles de temps successifs et égaux à $\tau = 50 \text{ ms}$, quelques positions de G : $G_0, G_1, G_2, \dots, G_5$ aux dates respectives $t_0 = 0, t_1, t_2, \dots, t_5$.

Les valeurs des abscisses $x = G_0G$ de G sont inscrites dans le tableau suivant :

t	$t_0 = 0$	$t_1 = \tau$	$t_2 = 2\tau$	$t_3 = 3\tau$	$t_4 = 4\tau$	$t_5 = 5\tau$
x (cm)	0	$G_0G_1 = 0,50$	$G_0G_2 = 2,00$	$G_0G_3 = 4,50$	$G_0G_4 = 8,00$	$G_0G_5 = 12,50$

- 1) Vérifier que les valeurs de la vitesse du mobile aux dates $t_2 = 2\tau$ et $t_4 = 4\tau$ sont respectivement $V_2 = 0,40 \text{ m/s}$ et $V_4 = 0,80 \text{ m/s}$.
- 2) a) Calculer l'énergie mécanique du système (mobile- Terre) aux dates t_0, t_2 et t_4 , sachant que le niveau de référence de l'énergie potentielle de pesanteur est le plan horizontal passant par le point G_0 .
 - b) Pourquoi peut-on admettre que le mobile se déplace sans frottement sur le rail ?
- 3) Déterminer la variation de la quantité de mouvement $\Delta \vec{P} = \vec{P}_4 - \vec{P}_2$ de (S) durant $\Delta t = t_4 - t_2$.
- 4) a) Faire l'inventaire des forces s'exerçant sur (S).
 - b) Montrer que la somme $\sum \vec{F}$ de ces forces s'écrit $\sum \vec{F} = (Mgsina)\vec{i}$.
- 5) En admettant que Δt est suffisamment petit, on peut confondre $\frac{\Delta \vec{P}}{\Delta t}$ et $\frac{d\vec{P}}{dt}$. Montrer alors que la deuxième loi de Newton est vérifiée entre les dates t_2 et t_4 .

Deuxième exercice : (6 1/2 pts) Mesure de la vitesse d'une balle

Pour mesurer la valeur de la vitesse d'une balle de fusil, on se sert d'un dispositif approprié. Le fonctionnement de ce dispositif est basé sur la charge d'un condensateur.

A- Étude de la charge d'un condensateur

On étudie la charge d'un condensateur à l'aide d'un circuit série comportant un générateur de f.e.m. E constante et de résistance interne négligeable, un condensateur de capacité C initialement neutre, un conducteur ohmique de résistance R, un interrupteur K et des fils de connexion (figure 1).

On ferme l'interrupteur K à la date $t_0 = 0$.

Le condensateur commence à se charger. À la date t, le circuit est parcouru par un courant d'intensité i et l'armature A porte la charge q.

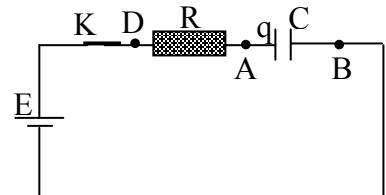


Figure 1

- 1) En appliquant la loi d'additivité des tensions, déterminer l'équation différentielle traduisant les variations de la tension $u_C = u_{AB}$ en fonction du temps.
- 2) a) Vérifier que $u_C = E \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$, où $\tau = RC$, est solution de l'équation différentielle.
b) Que représente la durée τ ?
- 3) Au bout de quel temps le régime permanent est-il pratiquement atteint ?

B - Mesure de la vitesse d'une balle de fusil

Le dispositif utilisé pour mesurer la valeur V de la vitesse \vec{V} d'une balle de fusil est schématisé à la figure 2.

AA' et BB' sont deux fils conducteurs très fins, tendus, parallèles, verticaux, distants de L et de résistance négligeable.

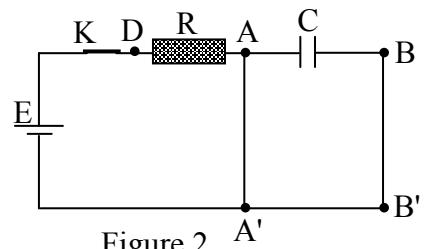


Figure 2

On donne : E = 100 V ; R = 1000 Ω ; C = 4 μF ; L = 1 m.

Le condensateur étant déchargé, on ferme l'interrupteur K.

- 1) a) La tension entre A et A' est nulle. Pourquoi ?
b) La charge du condensateur ne débute pas. Pourquoi ?
- 2) K étant fermé, on tire la balle normalement à AA' et BB' à la vitesse \vec{V} de valeur V (fig.3).

À la date $t_0 = 0$, la balle coupe le fil AA' et le condensateur commence à se charger (fig.4). La balle continue son mouvement supposé rectiligne à la même vitesse \vec{V} .

À la date t_1 , la balle coupe le fil BB' et le phénomène de charge du condensateur s'arrête. La tension aux bornes du condensateur se stabilise alors à la valeur 45,7 V.

- a) En se référant à la partie (A), déterminer la durée t_1 que prend la balle pour parcourir la distance L.
- b) Calculer V.
- 3) Pour une mesure précise de V, la distance L ne doit pas dépasser une valeur maximale L_{max} . Déterminer la valeur de L_{max} .

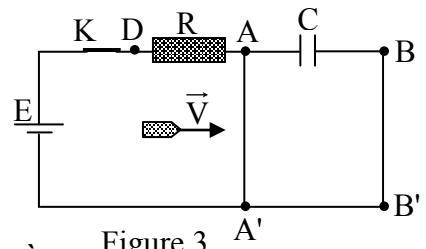


Figure 3

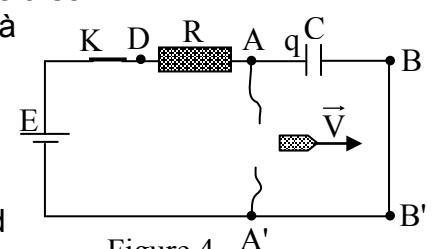


Figure 4

Troisième exercice : (7 pts) Mesure de l'âge de la Terre

Une des questions qui a préoccupé l'Homme depuis qu'il a commencé à explorer son Univers, c'est l'âge de la Terre. Dès 1905, Rutherford propose de mesurer l'âge des minéraux grâce à la radioactivité. En 1956, Clair Paterson utilise la méthode (uranium - plomb) pour mesurer l'âge d'une météorite en supposant qu'elle vient d'une planète formée, à peu près, en même temps que la Terre.

I – Famille radioactive de l'uranium $^{238}_{92}\text{U}$

L'uranium 238 de période radioactive $T = 4,5 \times 10^9$ a (ans) est à l'origine d'une famille radioactive conduisant à l'isotope stable $^{206}_{82}\text{Pb}$ du plomb.

Chacune des désintégrations successives s'accompagne de l'émission d'une particule α ou d'une particule β^- .

Le diagramme (Z , N) donne tous les noyaux radioactifs issus de l'uranium $^{238}_{92}\text{U}$ aboutissant à l'isotope stable $^{206}_{82}\text{Pb}$ (page 4).

On indique, dans les tableaux, la période radioactive de chaque nucléide (page 4).

- 1) Dans la première désintégration, un noyau d'uranium $^{238}_{92}\text{U}$ donne un noyau de thorium $^{234}_{90}\text{Th}$ et une particule notée $^{A_1}_{Z_1}\text{X}$.

a) Écrire l'équation de cette désintégration et calculer A_1 et Z_1 .

b) Préciser le type de radioactivité correspondant à cette transformation.

- 2) Dans la deuxième désintégration, le noyau de thorium $^{234}_{90}\text{Th}$ subit une radioactivité β^- .

Le noyau fils est le protactinium $^{A_2}_{Z_2}\text{Pa}$. Calculer A_2 et Z_2 .

- 3) a) En utilisant le diagramme, dire combien de particules α et combien de particules β^- sont émises lorsqu'un noyau d'uranium $^{238}_{92}\text{U}$ se transforme en un noyau de plomb $^{206}_{82}\text{Pb}$.

b) Écrire l'équation bilan de la désintégration de l'uranium 238 en plomb 206.

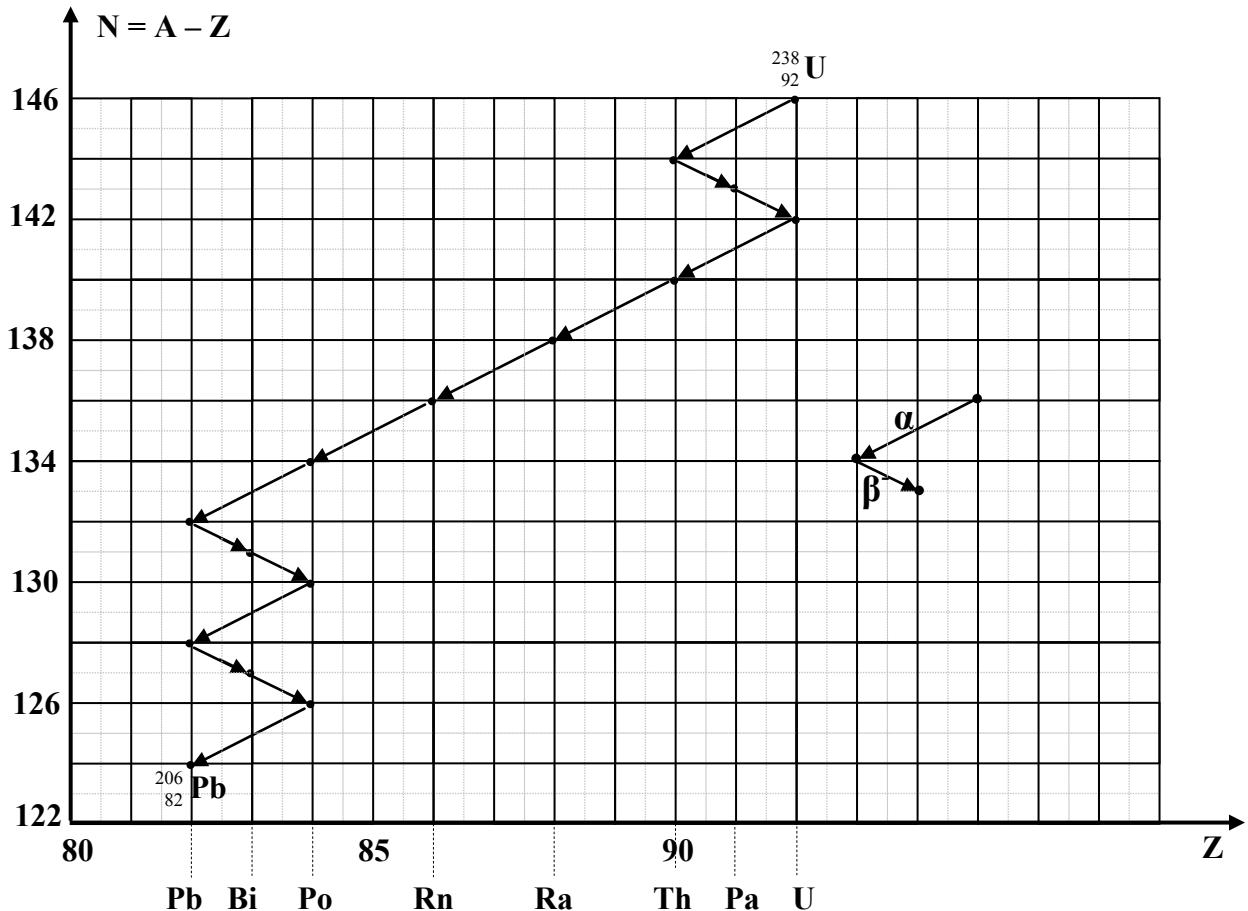
- 4) En se référant au diagramme (Z , N) et aux tableaux, dire pourquoi, on peut négliger la présence des noyaux intermédiaires dans les produits de la désintégration uranium – plomb au bout de quelques milliards d'années.

II- L'âge de la Terre

On a étudié un échantillon d'une météorite dont l'âge correspond à celui de la Terre. À la date t , l'échantillon étudié contient 1 g d'uranium 238 et 0,88 g de plomb 206. On considère qu'à la date de sa formation $t_0 = 0$, la météorite ne contient aucun atome de plomb.

Données numériques : masse molaire de l'uranium: 238 g/mol ;
masse molaire du plomb: 206 g/mol ;
nombre d'Avogadro: $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ /mol.

- 1) Calculer, à la date t :
 - a) le nombre des noyaux d'uranium 238 noté $N_U(t)$ présents dans l'échantillon.
 - b) le nombre des noyaux de plomb 206 noté $N_{\text{Pb}}(t)$ présents dans l'échantillon.
- 2) Déduire le nombre des noyaux d'uranium 238 noté $N_U(0)$, présents dans l'échantillon à la date $t_0 = 0$.
- 3) Donner l'expression de $N_U(t)$ en fonction de $N_U(0)$, t , et T .
- 4) Déduire l'âge de la Terre à la date t .



Noyau	$^{238}_{92}\text{U}$	$^{234}_{90}\text{Th}$	$^{234}_{91}\text{Pa}$	$^{234}_{92}\text{U}$	$^{230}_{90}\text{Th}$	$^{226}_{88}\text{Ra}$	$^{222}_{86}\text{Rn}$
Période radioactive	$4,5 \cdot 10^9$ a	24 j	6,7 h	$2,5 \cdot 10^5$ a	$7,5 \cdot 10^3$ a	$1,6 \cdot 10^3$ a	3,8 j

Noyau	$^{218}_{84}\text{Po}$	$^{214}_{82}\text{Pb}$	$^{214}_{83}\text{Bi}$	$^{214}_{84}\text{Po}$	$^{210}_{82}\text{Pb}$	$^{210}_{83}\text{Bi}$	$^{210}_{84}\text{Po}$
Période radioactive	3,1 min	27 min	20 min	$1,6 \cdot 10^{-4}$ s	22 a	5 j	138 j

أسس التصحيح لشهادة علوم الحياة لمادة الفيزياء . دورة ٢٠٠٦ العادبة

Premier exercice : (6 ½ pts)

$$1) V_2 = \frac{G_1 G_3}{2\tau} = \frac{G_0 G_3 - G_0 G_1}{2\tau} = \frac{(4,5 - 0,5) \times 10^{-2}}{0,1} = 0,4 \text{ m/s. } (\frac{1}{2} \text{ pt})$$

$$V_4 = \frac{G_3 G_5}{2\tau} = \frac{G_0 G_5 - G_0 G_3}{2\tau} = \frac{(12,5 - 4,5) \times 10^{-2}}{0,1} = 0,8 \text{ m/s. } (\frac{1}{2} \text{ pt})$$

2) a) $E_m = E_C + E_{PP}$;

$$E_{m0} = E_{C0} + E_{PP0} = 0 + 0 = 0$$

$$E_{m2} = E_{C2} + E_{PP2} = \frac{1}{2} M(V_2)^2 - Mgh_2 ;$$

$$h_2 = G_0 G_2 \times \sin\alpha = 2 \times 0,4 = 0,8 \text{ cm} = 0,008 \text{ m} \Rightarrow E_{m2} = 0 \text{ J.}$$

$$E_{m4} = E_{C4} + E_{PP4} = \frac{1}{2} M(V_4)^2 - Mgh_4 ;$$

$$h_4 = G_0 G_4 \times \sin\alpha = 8 \times 0,4 = 3,2 \text{ cm} = 0,032 \text{ m} \Rightarrow E_{m4} = 0 \text{ J. } (2 \text{ pts})$$

b) $E_{m0} = E_{m2} = E_{m4} \Rightarrow$ l'énergie mécanique est conservée durant le mouvement

\Rightarrow pas de frottement. $(\frac{1}{2} \text{ pt})$

$$3) \Delta \vec{P} = \vec{P}_4 - \vec{P}_2 = M(V_4 \dot{i} - V_2 \dot{i}) = 0,04 \dot{i} \quad (\frac{3}{4} \text{ pt})$$

4) a) Les forces qui s'exercent sur (S) sont :

Le poids \vec{P} de (S) et lréaction normale \vec{N} du rail. $(\frac{1}{4} \text{ pt})$

b) $\sum \vec{F} = \vec{P} + \vec{N} = \vec{P}_1 + \vec{P}_2 + \vec{N}$

avec : $\vec{P}_1 = Mg \sin\alpha \dot{i}$, $\vec{P}_2 = -Mg \cos\alpha \dot{j}$,

$\vec{N} = N \dot{j}$; $\vec{P}_2 + \vec{N} = \vec{0}$ (pas de mouvement sur y'y)

$$\Rightarrow \sum \vec{F} = \vec{P}_1 = mg \sin\alpha \dot{i} \quad (1 \text{ pt})$$

$$5) \text{ La deuxième loi de Newton s'écrit : } \sum \vec{F} = \frac{d\vec{P}}{dt} = \frac{\Delta \vec{P}}{\Delta t}.$$

$$\text{On a : } \sum \vec{F} = mg \sin\alpha \dot{i} = 0,4 \dot{i} \text{ et } \frac{\Delta \vec{P}}{\Delta t} = \frac{0,04 \dot{i}}{0,1} = 0,4 \dot{i} \Rightarrow \text{la deuxième}$$

loi de Newton est donc vérifiée. (1pt)

Deuxième exercice (6 ½ pts)

$$A- 1) E = u_R + u_C \Rightarrow E = Ri + u_C = R \frac{dq}{dt} + u_C = RC \frac{du_C}{dt} + u_C \quad (1 \text{ pt})$$

$$2) a) \frac{du_C}{dt} = \frac{E}{RC} e^{\frac{-t}{\tau}} \Rightarrow E = RC \Rightarrow \frac{E}{RC} e^{\frac{-t}{\tau}} + E(1 - e^{\frac{-t}{\tau}}) = E \quad (1 \text{ pt})$$

b) τ c'est le temps au bout duquel $u_c = 63\% E$. $(\frac{1}{2} \text{ pt})$

3) le régime permanent est pratiquement atteint pour $t = 5RC$. $(\frac{1}{2} \text{ pt})$

B - 1) a) Car AA' est un fil de connexion de résistance négligeable. $(\frac{1}{4} \text{ pt})$

b) $u_C = u_{AA'} = 0 \quad (\frac{1}{4} \text{ pt})$

2) a) On a $u_C = E(1 - e^{\frac{-t}{\tau}})$ est la tension aux bornes du condensateur au cours de la charge. On peut écrire :

$$1 - e^{\frac{-t}{\tau}} = \frac{u_C}{E} \Rightarrow e^{\frac{-t}{\tau}} = 1 - \frac{u_C}{E} \Rightarrow -\frac{t_1}{RC} = \ln(1 - \frac{u_C}{E})$$

$$\Rightarrow t_1 = -RC \times \ln(1 - \frac{u_C}{E}) = -0,004 \times \ln(1 - \frac{45,7}{100}) = 2,44 \text{ ms.}$$

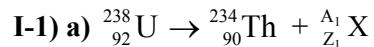
t_1 est le temps de charge et par conséquent le temps de vol de la balle. $(1 \frac{1}{2} \text{ pt})$

$$b) V = \frac{L}{t_1} = \frac{1}{2,44 \times 10^{-3}} = 410 \text{ m/s. } (\frac{1}{2} \text{ pt})$$

3) Car si la durée de la charge dépasse $5RC$, le régime permanent est atteint et u_C ne varie pratiquement plus. Il faut donc que $t \leq 5RC \Rightarrow \frac{L}{V} \leq 5RC$

$$\Rightarrow L \leq 5RCV \Rightarrow L \leq 8,02 \text{ m} \Rightarrow L_{\max} = 8,02 \text{ m. } (1 \text{ pt})$$

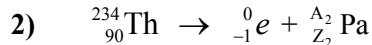
Troisième exercice : (7 pts)



$$238 = 234 + A_1 \Rightarrow A_1 = 4.$$

$$92 = 90 + Z_1 \Rightarrow Z_1 = 2 \quad (1\text{pt})$$

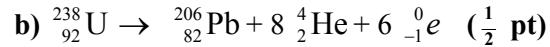
b) Le noyau $^{A_1}_{Z_1}\text{X}$ est l'hélium \Rightarrow Le type de radioactivité est α . ($\frac{1}{2}$ pt)



$$234 = 0 + A_2 \Rightarrow A_2 = 234$$

$$90 = -1 + Z_2 \Rightarrow Z_2 = 91 \quad (1\text{pt})$$

3) a) Il y a **8** particules α et **6** particules β^- émises. ($\frac{3}{4}$ pt)



4) La période radioactive de chaque noyau de la famille est très petite par rapport à celle de l'uranium $^{238}_{92}\text{U}$. ($\frac{1}{4}$ pt)

II - 1) a) $N_u(t) = \frac{N_A \times 1}{238} = 252941 \times 10^{16}$ noyaux ($\frac{1}{2}$ pt)

b) $N_{\text{Pb}}(t) = \frac{N_A \times 0,88}{206} = 257165 \times 10^{16}$ noyaux ($\frac{1}{2}$ pt)

2) $N_u(0) = N_u(t) + N_{\text{Pb}}(t) = 510106 \times 10^{16}$ noyaux ($\frac{3}{4}$ pt)

3) $N_u(t) = N_u(0) \times e^{\frac{-0,693t}{T}} \quad (\frac{1}{2} \text{ pt})$

4) $t = \frac{T}{0,693} \times \ln \frac{N_u(0)}{N_u(t)} = 4,55 \times 10^9$ a.

L'âge de la Terre est 4,55 milliards d'années ($\frac{3}{4}$ pt)

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)
Acide propanoïque

Dans cet exercice, on se propose de préparer une solution d'acide propanoïque, acide faible de formule ($C_2H_5 - COOH$), dans le but de déterminer le degré de pureté d'un échantillon de magnésium.

Données :

- Masse molaire de magnésium : $M (Mg) = 24 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Zone de virage du bleu de bromothymol : jaune 6,0 – 7,6 bleu.

I- Préparation de la solution aqueuse d'acide propanoïque

Liste du matériel disponible :

- * pipettes jaugées de 5 mL, 10 mL, 20 mL;
- * éprouvettes graduées de 10 mL, 100 mL, 200 mL ;
- * bêchers de 50 mL, 100 mL, 200 mL ;
- * fioles jaugées de 50 mL, 100 mL, 200 mL ;
- * poire aspirante (propipette).

On veut préparer, à partir d'une solution aqueuse S_0 d'acide propanoïque de concentration $C_0 = 10 \text{ mol. L}^{-1}$, un volume $V_S = 200 \text{ mL}$ d'une solution S de concentration $C_S = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

- 1- Trouver l'expression permettant de calculer le volume V_0 à prélever de la solution S_0 pour la préparation de la solution S ; calculer V_0 .
- 2- Choisir, de la liste ci-dessus, le matériel nécessaire à cette préparation.

II- Action de l'acide propanoïque sur le magnésium

Dans un bêcher, contenant 0,45 g d'un échantillon de magnésium, on verse un volume $V = 50 \text{ mL}$ de la solution S additionnée de quelques gouttes de bleu de bromothymol. L'acide propanoïque attaque le magnésium en donnant le propanoate de magnésium soluble dans l'eau et le dihydrogène qui se dégage. La solution reste jaune à la fin de la réaction.

- 1- Montrer que le magnésium a totalement réagi.
- 2- Écrire l'équation de la réaction qui a eu lieu dans le bêcher.

III- Détermination du pourcentage du magnésium dans l'échantillon

Dans le but de déterminer le degré de pureté de l'échantillon en magnésium, on réalise les étapes suivantes :

- on filtre le mélange obtenu dans la partie II à la fin de la réaction ;

- on élimine les impuretés et les ions Mg^{2+} du filtrat ;
 - on dose l'acide dans le filtrat par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 0,5 \text{ mol. L}^{-1}$. L'équivalence est atteinte pour un volume de la solution basique ajoutée $V_{bE} = 32,5 \text{ mL}$.
- 1- Écrire l'équation de la réaction de dosage.
 - 2- Déterminer la quantité de matière (en moles) d'acide dans le filtrat.
 - 3- Calculer la quantité de matière d'acide réagissant avec le magnésium.
 - 4- Déduire le pourcentage en masse du magnésium dans l'échantillon utilisé.

Deuxième exercice (7 points) Décomposition de l'eau de Javel

L'eau de Javel est une solution aqueuse contenant les ions suivants : hypochlorite ClO^- , chlorure Cl^- et sodium Na^+ . Elle est très utilisée pour son pouvoir désinfectant dû au caractère oxydant des ions hypochlorite.

L'eau de Javel se décompose très lentement selon la réaction dont l'équation est :



Cette réaction peut être accélérée par la lumière ou par l'utilisation d'un catalyseur à base de cobalt, tel que le chlorure de cobalt (II) (CoCl_2).

Donnée :

- Prendre le volume molaire d'un gaz : $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$.

I- Décomposition de l'eau de Javel

Pour étudier la cinétique de la réaction de décomposition d'une eau de Javel, on mesure le volume de dioxygène produit à partir de l'instant où l'on introduit les ions cobalt Co^{2+} dans un volume $V = 110 \text{ mL}$ d'une solution d'eau de Javel notée (S).

On en déduit la concentration des ions ClO^- restant dans la solution (S) à tout instant t. Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

t (s)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	300
$[\text{ClO}^-] \text{ mol.L}^{-1}$	0,24	0,20	0,17	0,14	0,12	0,10	0,080	0,060	0,046	0,026

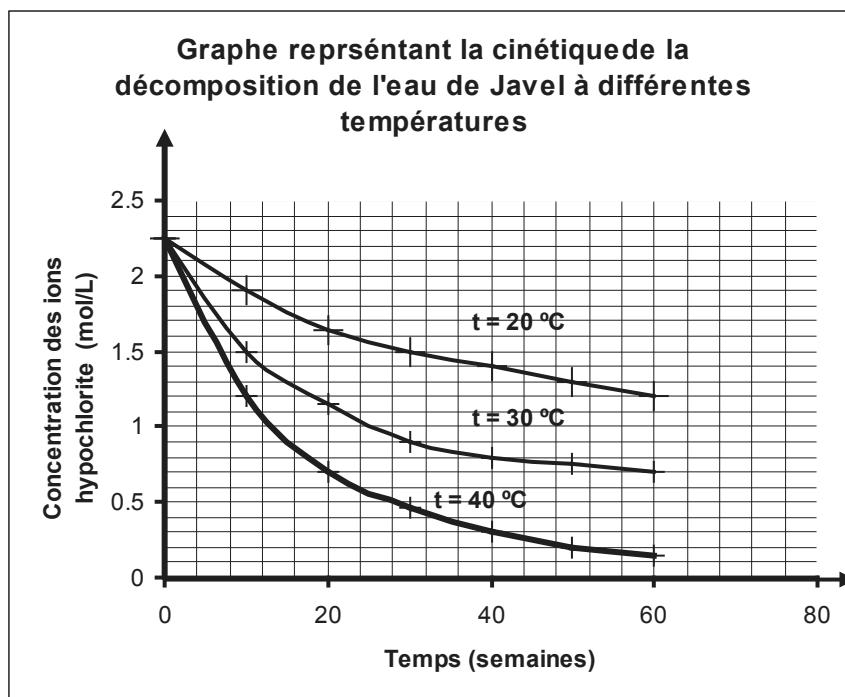
- 1- Tracer, sur un papier millimétré, la courbe représentant la variation de $[\text{ClO}^-]$ en fonction du temps. Prendre les échelles suivantes : abscisses : 1 cm pour 30 s ; ordonnées : 1 cm pour $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$.
- 2- Déterminer la vitesse de disparition de ClO^- à la date $t = 210 \text{ s}$
- 3- Sachant que la vitesse de disparition de ClO^- , à la date $t = 0$, est $1,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$, identifier le facteur cinétique responsable de la variation de cette vitesse au cours du temps.
- 4- Déterminer, graphiquement, le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.
- 5-
 - a) Montrer que la concentration des ions hypochlorite $[\text{ClO}^-]_t$, en mol.L^{-1} , et le volume de dioxygène $V(\text{O}_2)_t$, en mL, à un instant t, sont liés par la relation suivante : $[\text{ClO}^-]_t = 0,24 - 7,57 \times 10^{-4} \times V(\text{O}_2)_t$.
 - b) Identifier les espèces chimiques présentes dans la solution (S) pour un volume $V(\text{O}_2) = 317 \text{ mL}$.

II- Stabilité et précautions d'emploi

Parmi les recommandations lues sur les emballages des bouteilles d'eau de Javel, on cite :

"conserver au frais, à l'abri du soleil et de la lumière".

Le graphe ci-après montre l'évolution de la réaction de décomposition de l'eau de Javel à différentes températures.



Justifier, en se référant au graphe ci-dessus, la recommandation " conserver au frais, à l'abri du soleil ... ".

Troisième exercice (7 points) Réaction de saponification

Cet exercice vise à préparer le savon par deux procédés et d'étudier le principe de détergence d'un savon.

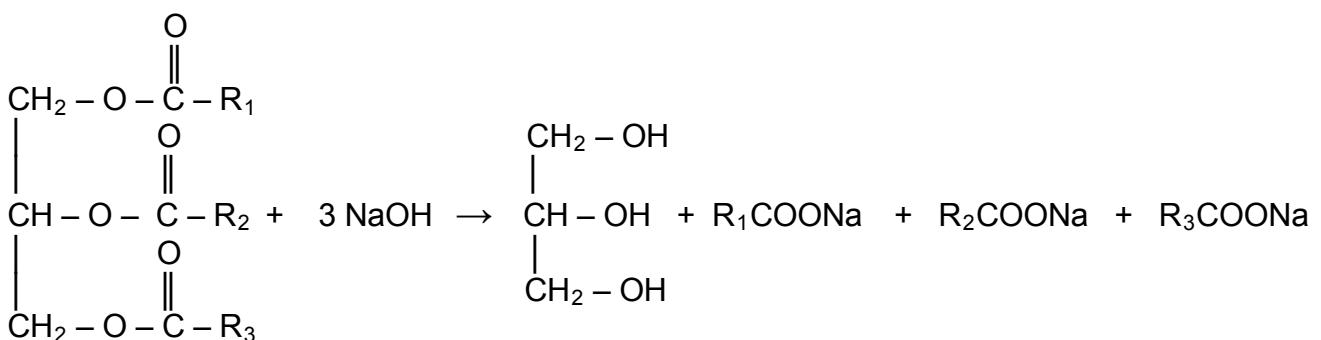
Données :

- Masses molaires en g.mol⁻¹ : acide palmitique : M₁ = 256 ; palmitate de sodium : M₂ = 278.

I- Saponification de palmitate de glycéryle

Le palmitate de glycéryle est le triester de l'acide palmitique (C₁₅H₃₁ – COOH) et du glycérol (CH₂OH – CHOH – CH₂OH).

La saponification est une réaction entre les corps gras (les graisses et les huiles) et l'hydroxyde de sodium (ou de potassium). Elle est représentée par l'équation suivante :



- 1- Écrire l'équation de la réaction de saponification entre le palmitate de glycéryle et l'hydroxyde de sodium.
- 2- Donner le nom systématique de l'alcool obtenu (le glycérol).
- 3- Parmi les termes suivants : rapide, lente, totale, reversible et impossible, choisir ceux qui caractérisent cette réaction de saponification.

II- Préparation industrielle d'un savon

Le savon peut être préparé par le procédé continu, désigné par le procédé d'hydrolyse. Par cette méthode, on prépare tout d'abord les acides gras, par hydrolyse des graisses et des huiles appropriées sous pression et à haute température. Séparés du glycérol, ces acides sont purifiés, puis amenés à réagir avec la soude pour donner le savon et l'eau.

On suit le procédé ci-haut pour fabriquer le savon à partir de 1 tonne de suif de bœuf.

- 1- Écrire l'équation de la réaction d'hydrolyse du palmitate de glycéryle.
- 2- Écrire l'équation de la réaction de l'acide palmitique avec l'hydroxyde de sodium.
- 3- Calculer, en moles, la quantité de matière de l'acide palmitique obtenu sachant que la masse de cet acide issue du suif de bœuf vaut 25 % de la masse de suif.
- 4- Le savon obtenu (le palmitate de sodium) a une masse de 250 kg. Déterminer le rendement de ce procédé de fabrication du savon.

III- Structure de l'ion carboxylate

L'ion carboxylate ($R - COO^-$) d'un savon est formé de deux parties, la chaîne hydrocarbonée ($R -$) et le groupe carboxylate ($- COO^-$).

- 1- Donner le sens des deux termes : hydrophile et hydrophobe.
- 2- Indiquer, dans l'ion carboxylate, la partie correspondant au groupe hydrophile et celle correspondant au groupe hydrophobe.
- 3- Préciser le rôle de la structure de l'ion carboxylate dans le mode d'action du savon.

Premier exercice (6 points)
Acide propanoïque

Réponse attendue	Note	Commentaire
I-		
1- Par dilution le nombre de moles du soluté ne change pas, ce qui nous permet d'écrire : $n = C_0 \times V_0 = C_S \times V_S$. D'où : $V_0 = \frac{C_S \times V_S}{C_0}$.	0,25 0,25	
$V_0 = \frac{1 \times 200}{10} = 20 \text{ mL.}$	0,25	
2- Le matériel utilisé pour réaliser cette préparation comporte : pipette jaugée de 20 mL, fiole jaugée de 200 mL, poire aspirante et un bêcher.	0,5	0 sans pipette ou fiole.
II-		
1- La solution reste jaune à la fin de la réaction signifie que le milieu est acide, car le BBT donne une coloration jaune pour un pH acide. Ainsi, on tire que le magnésium a réagi totalement.	0,75	
2- L'équation de la réaction qui a eu lieu dans le bêcher : $2 \text{C}_2\text{H}_5 - \text{COOH} + \text{Mg} \rightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_5 - \text{COO}^- + \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2(g)$.	0,5	
III-		
1- L'équation de la réaction de dosage est : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,5	
2- À l'équivalence, la quantité d'acide dans le bêcher est égale à la quantité de HO^- ajouté. D'où, la quantité d'acide dosé est : $n_{\text{dosé}} = C_b (\text{mol.L}^{-1}) \times V_{bE} (\text{L}) = 0,5 \times 32,5 \times 10^{-3} = 16,25 \times 10^{-3} \text{ mol.}$	0,25 0,75	
3- La quantité de matière d'acide réagissant avec le magnésium est donnée par : $n = n_0 - n_{\text{dosé}} = C_S \times V_{(L)} - n_{\text{dosé}} = 1 \times 50 \times 10^{-3} - 16,25 \times 10^{-3}$.	0,75	
On tire : $n = 33,75 \times 10^{-3} \text{ mol.}$		
4- Le pourcentage en masse du magnésium dans l'échantillon est donné par : $\frac{m_{(\text{Mg})} \times 100}{m_{\text{échantillon}}} = \frac{n_{(\text{Mg})} \times M_{(\text{Mg})} \times 100}{m_{\text{échantillon}}}$	1,25	
D'après l'équation, on a : $n_{(\text{Mg}) \text{ réagissant}} = \frac{n_{(\text{acide}) \text{ réagissant}}}{2} = \frac{n}{2} = 16,875 \times 10^{-3} \text{ mol.}$		
Le pourcentage est alors : $\frac{16,875 \times 10^{-3} \times 24 \times 100}{0,45} = 90 \text{ %}.$		

Deuxième exercice (7 points)
Décomposition de l'eau de javel

Réponse attendue	Note	Commentaire																	
I- 1- Tracé de la courbe	1,25																		
<p style="text-align: center;">Variation de la concentration des ions hypochlorite en fonction du temps</p> <table border="1"> <caption>Data points estimated from the graph</caption> <thead> <tr> <th>Temps (s)</th> <th>Concentration des ions hypochlorite (mol/L)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0,24</td></tr> <tr><td>50</td><td>0,20</td></tr> <tr><td>100</td><td>0,14</td></tr> <tr><td>150</td><td>0,10</td></tr> <tr><td>200</td><td>0,06</td></tr> <tr><td>210</td><td>0,05</td></tr> <tr><td>300</td><td>0,02</td></tr> <tr><td>320</td><td>0,00</td></tr> </tbody> </table>	Temps (s)	Concentration des ions hypochlorite (mol/L)	0	0,24	50	0,20	100	0,14	150	0,10	200	0,06	210	0,05	300	0,02	320	0,00	
Temps (s)	Concentration des ions hypochlorite (mol/L)																		
0	0,24																		
50	0,20																		
100	0,14																		
150	0,10																		
200	0,06																		
210	0,05																		
300	0,02																		
320	0,00																		
2-La vitesse de disparition de ClO^- $v = -\frac{d[\text{ClO}^-]}{dt}$; elle est égale à l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe $[\text{ClO}^-] = f(t)$ au point d'abscisse $t = 210$ s.	1,25																		
Calcul de la vitesse : M et N sont 2 points de la tg de coordonnées : $M(320 - 0)$ et $N(0 - 0,19)$. D'où : $v = -\frac{0 - 0,19}{320 - 0} = 5,9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.																			
3- $V_0 > V_{210}$, la vitesse diminue au cours du temps. Le facteur responsable de cette diminution est la concentration des ions hypochlorite qui en diminuant fait diminuer la vitesse.	0,5																		
4- Le temps de demi-réaction est l'intervalle du temps au bout duquel la concentration $[\text{ClO}^-]_0$ se réduit à sa moitié et devient = $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ qui correspond $t_{1/2} = 138 \text{ s}$.	1																		
5-																			
a) $[\text{ClO}^-]_t = \frac{n(\text{ClO}^-)_t}{V(\text{solution})_L} = \frac{n_0 - n_{\text{réagissant}}}{V} = [\text{ClO}^-]_0 - \frac{2n(O_2)_{\text{formé}}}{V}$ $[\text{ClO}^-]_t = 0,24 - \frac{2xV(O_2)_t}{24 \times 10^3 \times 110 \times 10^{-3}} = 0,24 - 7,57 \times 10^{-4} \times V(O_2)_t$.	1																		
b) Pour un volume $V(O_2)_t = 317 \text{ mL}$ on a : $[\text{ClO}^-]_t = 0$. Cela veut dire que les ions hypochlorite ont réagi totalement et les espèces présentes dans la solution, autre que l'eau, sont les ions : chlorure, sodium et cobalt (II).	1																		
III- L'observation du graphe montre que l'élévation de la température fait accélérer la vitesse de décomposition des ions hypochlorite ce qui fait	1																		

diminuer la concentration des ions hypochlorite de la solution et réduit son pouvoir désinfectant. Ainsi, il faut conserver l'eau de javel à l'abri des sources de chaleur comme le soleil... ; ce qui justifie cette recommandation.

Troisième exercice (7 points) Réaction de saponification

Réponse attendue	Note	Commentaire
I-		
1- L'équation de la réaction est :	1	
$ \begin{array}{ccc} & \text{O} & \\ & \parallel & \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} & - \text{C}_{15}\text{H}_{31} & \\ & & \\ & \text{O} & \\ & \parallel & \\ \text{CH} - \text{O} - & \text{C} & - \text{C}_{15}\text{H}_{31} + 3 (\text{NaOH}) \rightarrow \\ & & \\ & \text{O} & \\ & \parallel & \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} & - \text{C}_{15}\text{H}_{31} & \\ & & \\ & \text{CH}_2 - \text{OH} & \\ & & \\ & \text{CH} - \text{OH} & + 3 (\text{C}_{15}\text{H}_{31} - \text{COONa}) \\ & & \\ & \text{CH}_2 - \text{OH} & \end{array} $		
2- C'est le propan-1,2,3-triol.	0,25	
3- La saponification est une réaction lente et totale.	0,5	
II-		
1- L'équation de la réaction est :	1	
$ \begin{array}{ccc} & \text{O} & \\ & \parallel & \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} & - \text{C}_{15}\text{H}_{31} & \\ & & \\ & \text{O} & \\ & \parallel & \\ \text{CH} - \text{O} - & \text{C} & - \text{C}_{15}\text{H}_{31} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH} - \text{OH} + 3 \text{C}_{15}\text{H}_{31} - \text{COOH} \\ & & \\ & \text{O} & \\ & \parallel & \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} & - \text{C}_{15}\text{H}_{31} & \\ & & \\ & \text{CH}_2 - \text{OH} & \\ & & \\ & \text{CH} - \text{OH} & \\ & & \\ & \text{CH}_2 - \text{OH} & \end{array} $		
2- L'équation de la réaction est :		
$\text{C}_{15}\text{H}_{31} - \text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_{15}\text{H}_{31} - \text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$.	0,5	
3- La quantité de matière de l'acide palmitique est : $n = \frac{m(\text{acide})}{M(\text{acide})} = \frac{m(\text{suif}) \times 25}{M(\text{acide}) \times 100} = \frac{10^6 \times 25}{256 \times 100} = 976,56 \text{ mol.}$	0,75	
4- Le rendement R = $\frac{n(\text{savon})_{\text{obtenu}}}{n(\text{savon})_{\text{théorique}}} \times 100$. Or :	1,5	
$n_{\text{théorique}} = n_{\text{acide}}$ et $n_{\text{obtenu}} = \frac{m(\text{savon})}{M(\text{savon})}$; d'où :		
$R = \frac{250 \times 10^3}{278 \times 976,56} \times 100 = 92 \text{ %.}$		
III-		
1- Le terme hydrophile signifie une affinité pour l'eau ; le terme hydrophobe signifie n'aime pas l'eau.	2x0,25	
2- Le groupe hydrocarboné R – est hydrophobe et le groupe – COO ⁻ est hydrophile.	2x0,25	
3- Cette structure offre à l'ion carboxylate d'un savon les caractères hydrophile et hydrophobe qui sont à la base de la solubilité du savon dans l'eau et dans les graisses ce qui facilite son pouvoir nettoyant.	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 :

Premier exercice (7 points)
Synthèse d'un ester

L'objectif de cet exercice est de rappeler les conditions expérimentales de la synthèse d'un ester et de préciser celles qui conduisent à un meilleur rendement.

Données :

	Acide éthanoïque	Pentan-1-ol	Ester
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	60	88	130
Masse volumique ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	1,05	0,81	-

I- Réaction de synthèse

On souhaite synthétiser un ester par une réaction entre le pentan-1-ol et l'acide éthanoïque.

- 1- Écrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de cette réaction de synthèse.
- 2- Donner le nom de l'ester formé.
- 3- Citer deux caractéristiques de cette réaction.

II- Réalisation de cette synthèse

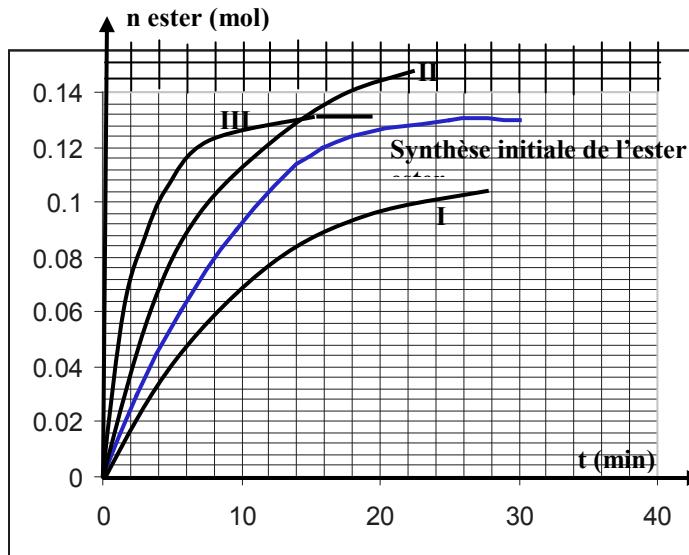
On introduit dans un ballon un volume $V_1 = 22 \text{ mL}$ de pentan-1-ol et un volume $V_2 \text{ mL}$ d'acide éthanoïque. On ajoute 1 mL d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce. On chauffe ce mélange pendant environ 30 min.

Après refroidissement et séparation on obtient une masse de 17 g d'ester.

- 1- Indiquer :
 - a) le but du chauffage ;
 - b) le rôle de l'acide sulfurique concentré.
- 2- Déterminer la valeur de V_2 pour que le mélange d'acide éthanoïque et d'alcool soit stœchiométrique.
- 3- Calculer alors le rendement de cette réaction de synthèse.

III- Changement des conditions expérimentales de cette synthèse

- 1- On considère, ci-dessous, les courbes qui représentent la variation du nombre de moles de l'ester formé en fonction du temps, $n = f(t)$, lorsqu'on réalise cette synthèse en changeant chaque fois une condition expérimentale :
 - une température plus élevée;
 - sans l'ajout de l'acide sulfurique concentré;
 - utilisation d'un mélange initial où l'acide éthanoïque est en excès par rapport à l'alcool.



Associer, en justifiant, chacune des courbes I, II et III à la condition expérimentale correspondante.

- 2- Pour augmenter le rendement de cette synthèse, on peut remplacer l'acide éthanoïque par l'un de ses dérivés.
- Écrire l'équation de cette réaction.
 - Donner deux de ses caractéristiques.

Deuxième exercice (6,5 points) Cinétique de la décomposition du peroxyde d'hydrogène H_2O_2

Dans cet exercice, on vise l'étude de la cinétique de la réaction de décomposition de H_2O_2 dont l'équation est : $2 \text{ H}_2\text{O}_2 \text{ (aq)} \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O} \text{ (l)} + \text{ O}_2 \text{ (g)}$.

Données :

- La décomposition de H_2O_2 est spontanée et totale.
- Le gaz dioxygène O_2 est très peu soluble dans l'eau à la température de l'étude.
- Le chlorure de fer (III) FeCl_3 , utilisé comme catalyseur dans cette réaction, est très soluble dans l'eau.

I- Préparation d'une solution (S) de H_2O_2

À partir d'une solution initiale de H_2O_2 de concentration $C_0 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, on veut préparer une solution (S) de concentration $C = 0,060 \text{ mol.L}^{-1}$.

Verrerie disponible :

- Béchers : 100, 200 et 500 mL.
- Éprouvettes graduées : 5, 20 et 50 mL.
- Fioles jaugées : 100, 250 et 500 mL.
- Pipettes jaugées : 5, 10 et 20 mL.
- Pipettes graduées : 5 et 10 mL.

Choisir de la liste ci-dessus, la verrerie nécessaire à la préparation la plus précise de la solution (S) et qui correspond à un seul prélèvement de la solution initiale.

II- Cinétique de la réaction de décomposition de H_2O_2

On ajoute, sans variation de volume, une pincée de poudre de chlorure de fer (III) dans un ballon contenant 50 mL de la solution (S) de concentration $C = 0,060 \text{ mol.L}^{-1}$.

Le ballon est associé à un dispositif convenable pour mesurer la pression P de la phase gazeuse dans le ballon.

Les valeurs de la pression P, en fonction du temps t, sont données dans le tableau suivant :

P (10^2 Pa)	1015	1038	1055	1070	1081	1093	1100	1104	1106
t (min)	0	5	10	15	20	30	40	50	60

Dans cette étude, le gaz O₂ formé par la décomposition de H₂O₂ occupe un volume V = 300 mL dans le ballon maintenu à une température constante T = 300 K.

1- On note :

n_t : quantité de matière de O₂ produite à tout instant t ;

P₀ : pression initiale dans le ballon (à t = 0) avant toute décomposition de H₂O₂.

Montrer que n_t = 1,2x10⁻⁷(P – P₀). Prendre : R = 8,3 Pa.m³.mol⁻¹.K⁻¹.

2- Trouver les deux valeurs manquantes dans le tableau suivant :

n _t (10^{-4} mol)	-	2,8	4,8	6,6	7,9	9,4	-	10,7	10,9
t (min)	0	5	10	15	20	30	40	50	60

3- Tracer, sur un papier millimétré, la courbe : n_t = f(t).

Prendre les échelles suivantes :

en abscisses : 1 cm pour 5 min ;

en ordonnées : 1 cm pour 1,0x10⁻⁴ mol.

4- Déterminer la vitesse de formation de O₂ à t = 20 min.

5- Identifier les espèces présentes dans la solution lorsque la pression P devient égale à 1140x10² Pa.

Troisième exercice (6,5 points) Formulation de l'aspirine

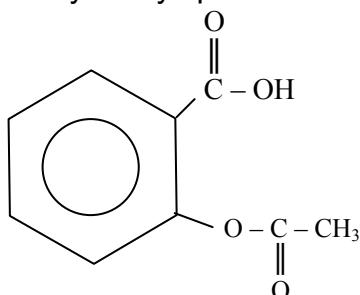
L'objectif de cet exercice est de comparer deux formulations de l'aspirine notée HA.

Données :

Couple acide/base	H ₃ O ⁺ /H ₂ O	HA/A ⁻	CO ₂ ,H ₂ O/HCO ₃ ⁻	H ₂ O/HO ⁻
pKa	0	3,5	6,4	14

Espèce	CO ₂	HA	A ⁻	NaHCO ₃
Solubilité dans l'eau	Peu soluble	Très peu soluble	Soluble	Très soluble

L'aspirine ou acide acétylsalicylique est un acide faible, de formule semi-développée



Il est commercialisé selon plusieurs formulations : aspirine simple, aspirine effervescente ...
Un comprimé d'aspirine simple est formé de particules de taille importante d'acide acétylsalicylique. Ces grosses particules sont absorbées très lentement par le système sanguin.

HA est liposoluble. Il est massivement absorbé par les cellules de la zone restreinte en contact avec le comprimé et risque de provoquer une action douloureuse due à l'irritation de la muqueuse gastrique.

Un comprimé d'aspirine effervescente contient de l'acide acétylsalicylique et de l'hydrogénocarbonate de sodium (Na^+ , HCO_3^-) en excès. Ces deux ingrédients sont inertes en milieu anhydre et sont réactifs en solution aqueuse donnant des ions A^- . Ces ions redonnent HA, dans un milieu acide, sous forme de cristaux dispersés très fins.

I- Préparation de l'aspirine

L'aspirine est préparée à partir de l'acide salicylique et un composé (B) par une réaction d'estérification selon l'équation schématique :



- 1- Écrire la formule semi-développée de l'acide salicylique. Encadrer et nommer les deux groupes fonctionnels oxygénés.
- 2- Écrire la formule semi-développée et donner le nom du composé (B).

II- Mise dans l'eau d'un comprimé d'aspirine simple

On introduit un comprimé d'aspirine simple bien broyé dans un verre contenant 100 mL d'eau distillée. Le mélange est mis sous agitation ; de l'acide solide reste en suspension. La solution obtenue a un pH = 3,0.

- 1- Écrire l'équation de la réaction entre l'aspirine (HA) et l'eau.

$$2- \text{ Calculer le rapport : } \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

III- Mise dans l'eau d'un comprimé d'aspirine effervescente

On introduit un comprimé d'aspirine effervescente dans un verre contenant 100 mL d'eau distillée. Il se produit un vif dégagement gazeux. Le pH de la solution obtenue est de 6,2.

- 1- Placer sur un axe de pK_a les couples acide/base intervenant lors de la dissolution de ce comprimé dans l'eau.
- 2- Écrire l'équation de la réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte.
- 3- Préciser l'espèce prédominante du couple HA/A^- .

IV- Absorption de l'aspirine par l'estomac

Une personne a bu une solution d'un comprimé d'aspirine effervescente. La solution arrive dans son estomac, où le milieu est assimilé à une solution d'acide chlorhydrique de pH = 1.

- 1- Écrire l'équation de la réaction reproduisant l'aspirine HA.
- 2- Expliquer comment la formulation de l'aspirine effervescente facilite l'absorption de l'aspirine par l'estomac.

اسس تصحيح مادة الكيمياء

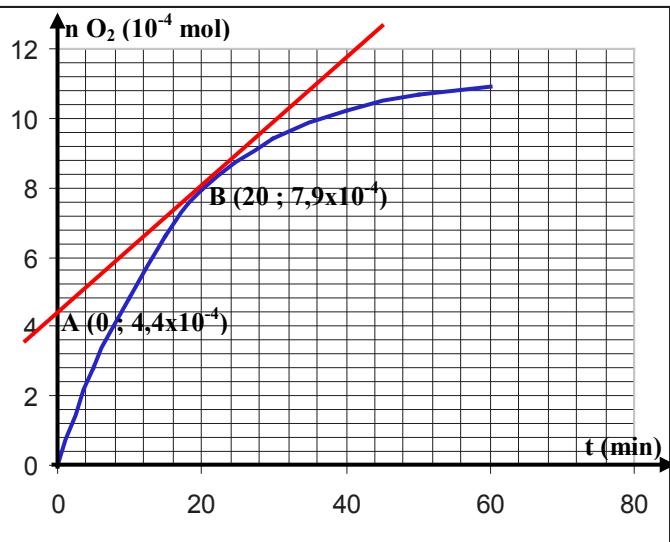
Premier exercice (7 points)
Synthèse d'un ester

Réponse attendue	Note	Commentaire
I- Réaction de synthèse 1- L'équation de cette réaction : $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\overset{ }{\text{C}}} - \text{OH} + \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\overset{ }{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,75	
2- L'ester formé est l'éthanoate de pentyle. 3- Cette réaction est lente, athermique et limitée (réversible).	0,25 2x0,25	
II- Réalisation de cette synthèse 1- a) Le chauffage rend la réaction plus rapide (facteur cinétique). b) L'acide sulfurique concentré en faible quantité joue le rôle d'un catalyseur.	0,25 0,25	
2- Le nombre de moles est : $n = \frac{m}{M} = \frac{\mu x V}{M}$. Le mélange est stœchiométrique signifie que $n(\text{acide})_{\text{initial}} = n(\text{alcool})_{\text{initial}}$. On a alors : $\frac{\mu(\text{alcool})xV_1}{M(\text{alcool})} = \frac{\mu(\text{acide})xV_2}{M(\text{acide})} \frac{0,81x22}{88} = \frac{1,05xV_2}{60} = 0,20 \text{ mol.}$ D'où $V_2 = 11,57 \text{ mL}$.	1,25	
3- Le rendement est $R = \frac{n(\text{ester})_{\text{expérimental}}}{n(\text{ester})_{\text{théorique}}} \times 100$. Or : $n(\text{ester})_{\text{théorique}} = n(\text{alcool})_{\text{initial}}$ $R = \frac{\frac{m(\text{ester})_{\text{obtenu}}}{M(\text{ester})}}{\frac{\mu(\text{alcool})xV_1}{M(\text{alcool})}} \times 100 = \frac{\frac{17}{130}}{\frac{0,81x22}{88}} \times 100 = 64,57 \%$	1	
III- Changement des conditions expérimentales de cette synthèse 1-		

<ul style="list-style-type: none"> ○ Lorsqu'on réalise la réaction à une température plus élevée, la réaction devient plus rapide et on atteint l'état d'équilibre avec la même limite pendant un temps plus court (courbe III). ○ Lorsque la réaction est réalisée en l'absence de l'acide sulfurique (catalyseur) sa vitesse diminue. L'équilibre (même limite) sera atteint pendant une durée plus longue (courbe I). ○ Lorsqu'on ajoute un excès d'acide éthanoïque par rapport à l'alcool, l'équilibre se déplace vers la droite et le rendement augmente (courbe II). <p>2-</p> <p>a) On peut utiliser le chlorure d'éthanoyle ou l'anhydride éthanoïque :</p> $\text{CH}_3 - \underset{\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array}}{\text{C}} - \text{Cl} + \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow$ $\text{CH}_3 - \underset{\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array}}{\text{C}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{HCl}$ <p>b) Cette réaction est totale et exothermique.</p>	0,5 0,5 0,5 0,75 2x0,25	
---	-------------------------------------	--

Deuxième exercice (6,5 points)
Cinétique de la décomposition de H₂O₂

Réponse attendue	Note	Commentaire
<p>I- Préparation d'une solution (S) de H₂O₂</p> <p>Pour préparer la solution (S) de concentration $C = 0,060 \text{ mol.L}^{-1}$ à partir de la solution de concentration $C_0 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, le facteur de dilution est égal à : $\frac{C_0}{C} = \frac{1,0}{0,06} = \frac{V}{V_0} = \frac{100}{6}$.</p> <p>Pour réaliser la préparation la plus précise, on trouve que la pipette graduée de 10 mL et la fiole jaugée de 100 mL constituent l'ensemble le plus convenable; car avec cette pipette on peut prélever un volume $V_0 = 6 \text{ mL}$ et on le dilue dans la fiole de 100 mL.</p> <p>II- Cinétique de la réaction de décomposition de H₂O₂</p> <p>1- La pression de O₂ à tout instant est $P(O_2) = P - P_0$. Le nombre de moles de O₂ à tout instant est donné par l'équation d'état des gaz parfaits : $n_t = \frac{P(O_2)xV}{RdT} = \frac{(P - P_0)x300x10^{-6}}{8,3x300}$</p> $n_t = 1,20 \times 10^{-7}(P - P_0)$ <p>2- Pour $t = 0$, on a : $P = P_0$ et $n_0 = 0 \text{ mol}$.</p> <p>Pour $t = 40 \text{ min}$, on a :</p> $n_t = 1,20 \times 10^{-7}(1100 - 1015) \times 10^2 = 10,2 \times 10^{-4} \text{ mol}$ <p>3- La courbe :</p>	1	
	1	
	2x0,25	
	1,25	



4- La vitesse de formation de O₂ à t = 20 min est définie par :

$v_{t=20} = \frac{dnO_2}{dt}$. Sa valeur est égal au coefficient directeur de la tangente à la courbe n O₂ = f(t) au point d'abscisse t = 20 min.

$$v_{t=20} = \frac{n_B - n_A}{t_B - t_A} = \frac{(7,9 - 4,4)x10^{-4}}{20 - 0} = 17,5 \times 10^{-6} \text{ mol.min}^{-1}.$$

5- Lorsque la pression est 1140x10² Pa, le nombre de moles de O₂ formé est n O₂ = 1,2(1140 - 1015)x10⁻⁷ = 15,0x10⁻⁴ mol qui provient de n H₂O₂ = 2x15,0x10⁻⁴ = 30,0x10⁻⁴ mol. Or, le nombre de moles initial de H₂O₂ est :

n H₂O₂ initial = CxV_(S) = 0,06x50x10⁻³ = 30,0x10⁻⁴ mol. On tire que le peroxyde d'hydrogène a réagi totalement. Les espèces présentes dans la solution obtenue sont, autre que O₂ dissous, l'eau (H₂O), les ions fer (III)(Fe³⁺) et les ions chlorure (Cl⁻).

1,25

1,5

Troisième exercice (6,5 points) Formulation de l'aspirine

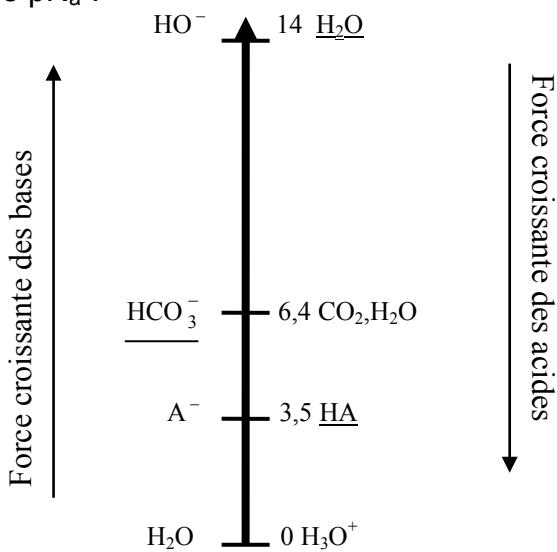
Réponse attendue	Note	Commentaire
I- Préparation de l'aspirine 1- La formule de l'acide salicylique <p>Diagram illustrating the structure of salicylic acid. A benzene ring is shown with a carboxylic acid group (-COOH) and a hydroxyl group (-OH) attached. The carboxylic acid group is highlighted with a box and labeled "Groupe carboxyle". The hydroxyl group is highlighted with a box and labeled "Groupe hydroxyle".</p>	1,25	
2- La formule de (B) est : CH ₃ – C – O – C – CH ₃ $\begin{array}{c} \\ \text{O} \end{array} \quad \begin{array}{c} \\ \text{O} \end{array}$ C'est l'anhydride éthanoïque (acétique).	0,5	
II- Mise dans l'eau d'un comprimé d'aspirine simple 1- L'équation de cette réaction est :	0,25	
HA + H ₂ O ⇌ H ₃ O ⁺ + A ⁻	0,5	

2- La relation : $pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$, nous permet de calculer le rapport $\frac{[A^-]}{[HA]}$.

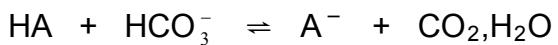
$$3 = 3,5 + \log \frac{[A^-]}{[HA]} . \log \frac{[A^-]}{[HA]} = -0,5 \text{ et } \frac{[A^-]}{[HA]} = 0,316.$$

III- Mise dans l'eau d'un comprimé d'aspirine effervescente

1- L'axe de pK_a :



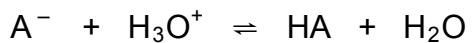
2- Cette réaction a lieu entre l'acide HA et l'hydrogénocarbonate dont l'équation est :



3- Le pH de la solution est $6,2 > pK_a(HA/A^-) + 1 = 4,5$; A^- est alors l'espèce prédominante et majoritaire.

IV- Absorption de l'aspirine par l'estomac

1- L'équation de la réaction reproduisant HA est :



2- La formulation de l'aspirine effervescente a l'avantage de disperser le principe actif sous la forme ionique (A^-) dans une solution aqueuse. Dans l'estomac, cet ion réagit avec le suc gastrique (H_3O^+) pour reproduire HA (acide acétylsalicylique) sous forme de cristaux très fins dispersés sur l'ensemble de la muqueuse de l'estomac où il est absorbé rapidement en réduisant le risque.

0,5

0,75

0,75

0,5

0,5

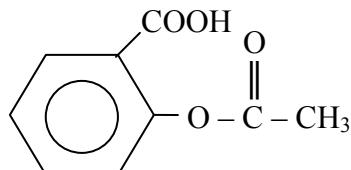
1

الاسم:
الرقم:مسابقة في مادة الكيمياء
المدة ساعتان

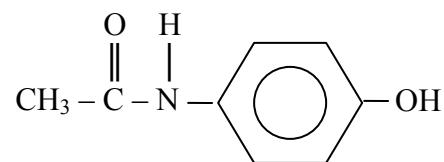
Cette épreuve est constituée de **trois exercices**. Elle comporte quatre pages numérotées de 1 à 4.
L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé

Traiter les trois exercices suivants:**Premier exercice (6 points)**
Bénorilate

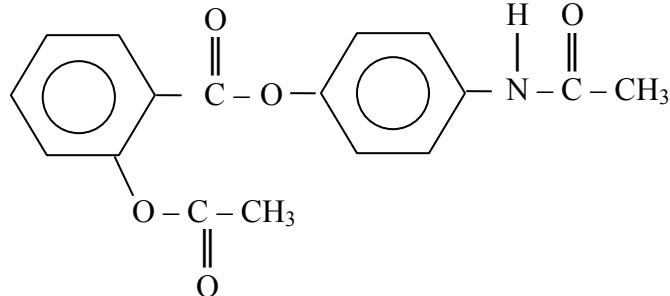
Le Bénorilate ou ester d'acide acétylsalicylique et de paracétamol, est le principe actif d'un médicament nommé SALIPRAN.

Donnée :

Acide acétylsalicylique (composé A)



Paracétamol (composé P)



Bénorilate (composé B)

1- Le paracétamol

Le paracétamol est préparé par une réaction entre l'anhydride éthanoïque et le para-aminophénol.

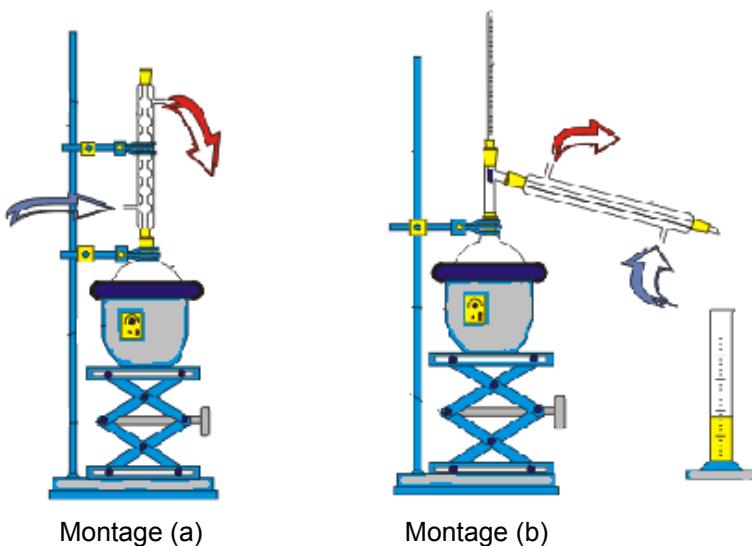
1.1-Écrire l'équation de cette réaction.

1.2-Copier, sur la feuille de réponse, la formule du paracétamol, encadrer ses deux groupes fonctionnels et donner leurs noms.

2- L'acide acétylsalicylique

Pour préparer l'acide acétylsalicylique ou aspirine, on chauffe à reflux un mélange d'anhydride éthanoïque et d'acide salicylique, en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

2.1- Parmi les deux montages représentés ci-après, choisir, en justifiant, celui qui convient pour réaliser cette préparation.



Montage (a)

Montage (b)

- 2.2- Écrire l'équation de la réaction de synthèse de l'aspirine.
- 2.3- Préciser la raison pour laquelle on a utilisé l'anhydride éthanoïque au lieu de l'acide éthanoïque dans cette préparation
- 2.4- Indiquer le rôle de l'acide sulfurique dans cette réaction.

3- Le Bénorilate

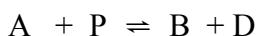
Donnée : Masses molaires en g.mol⁻¹ :

$$M(\text{aspirine}) = 180 ; M(\text{paracétamol}) = 151 ; M(\text{Bénorilate}) = 313.$$

Le prospectus du médicament SALIPRAN présente, entre autres, les indications suivantes :

- Composition par sachet : *Bénorilate 2 g*
- Mode d'administration : *le contenu du sachet est à diluer dans un verre d'eau et à avaler immédiatement.*

- 3.1- Le Bénorilate (B) est préparé à partir de l'aspirine (A) et du paracétamol (P) suivant une réaction dont l'équation est :



3.1.1- Nommer cette réaction.

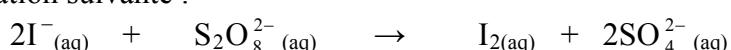
3.1.2- Identifier le composé D.

- 3.2- Pour préparer le contenu d'un sachet de Bénorilate, on part de 1150 mg d'aspirine et 964 mg de paracétamol. Vérifier l'indication du prospectus concernant la composition par sachet, sachant que la réaction est rendue totale.
- 3.3- Préciser la raison pour laquelle il faut " avaler immédiatement le contenu du sachet dilué dans un verre d'eau ".

Deuxième exercice (7 points)

Oxydation des ions iodure

Les ions iodure I⁻ s'oxydent par les ions peroxodisulfate S₂O₈²⁻ selon une réaction lente et totale représentée par l'équation suivante :



À l'instant t = 0, on réalise un mélange S à partir d'un volume V₁ = 10 mL d'une solution d'iodure de potassium de concentration C₁ = 0,50 mol.L⁻¹ et d'un volume V₂ = 10 mL d'une solution de

peroxodisulfate de sodium de concentration $C_2 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

1- Étude du mélange réactionnel

1.1- Déterminer le réactif limitant dans le mélange S.

1.2- Dresser un tableau représentant les quantités de matière des constituants de S à l'état initial et à l'état final.

2- Cinétique de cette réaction

Le suivi cinétique de la formation du diiode dans le mélange (S), par une méthode physique appropriée, a permis de mesurer la quantité de I_2 formé, $n(I_2)$, en fonction du temps t selon le tableau suivant :

$n(I_2)(10^{-6}\text{mol})$	4,80	8,00	13,6	18,6	22,8	30,0	34,8	38,6	43,6	46,5
$t (\text{min})$	1	2	4	6	8	12	16	20	30	60

2.1-Tracer la courbe représentant la variation de $n(I_2)$ en fonction du temps dans l'intervalle : 0 – 30 min.

Prendre les échelles suivantes :

1cm pour 2 min en abscisses et 1cm pour $4 \times 10^{-6} \text{ mol}$ en ordonnées.

2.2-Déterminer :

2.2.1- la vitesse de cette réaction à $t = 16 \text{ min}$.

2.2.2- le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

3- Dosage du diiode formé après 60 minutes

On veut vérifier, par un dosage, la quantité de matière de I_2 donnée dans le tableau de la partie 2 à la date $t = 60 \text{ min}$. Pour cela, on procède de la façon suivante :

- On introduit, à $t = 60 \text{ min}$, un volume $V = 5,0 \text{ mL}$ du mélange réactionnel S dans un bêcher contenant de l'eau glacée.
- On dose le diiode présent dans le volume V par une solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration $C' = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, en présence d'embois d'amidon.

L'équation de cette réaction de dosage est :



Le volume de la solution de thiosulfate ajouté pour atteindre l'équivalence est $V'_E = 11,6 \text{ mL}$.

3.1- Indiquer les facteurs cinétiques mis en jeu lorsqu'on verse le volume V dans l'eau glacée. Déduire le but de cette opération.

3.2- Noter la variation de couleur observée dans le bêcher à l'équivalence.

3.3- Retrouver la valeur de $n(I_2)$ donnée dans le tableau de la partie 2 à $t = 60 \text{ min}$.

Troisième exercice (7 points)

L'eau de Javel

L'eau de Javel est une solution aqueuse de chlorure de sodium et d'hypochlorite de sodium.

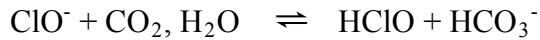
L'ion hypochlorite, $\text{ClO}^{-}(\text{aq})$ est le constituant actif de l'eau de Javel et la base conjuguée de l'acide hypochloreux $\text{HClO}(\text{aq})$.

Donnée :

- Cette étude est effectuée à 25°C .
- $\text{pK}_a(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-) = 6,4$.
- $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$.
- Masse molaire atomique du chlore : $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Le dichlore est un gaz toxique.

1- Propriétés acido-basiques de l'eau de Javel

- 1.1- Écrire l'équation de la réaction acido-basique entre l'ion hypochlorite et l'eau.
- 1.2- Déterminer la valeur de pK_a du couple HClO/ClO^- , sachant que le degré de transformation de ClO^- est 0,50, lorsque le pH de la solution est 7,3.
- 1.3- Le dioxyde de carbone de l'air réagit avec l'ion hypochlorite selon l'équation suivante :



- 1.3.1- Déterminer la constante d'équilibre K de cette réaction.
- 1.3.2- Expliquer pourquoi l'eau de Javel est stockée dans des flacons bien bouchés.

2- Eau de Javel : danger !

Le pH d'un échantillon d'eau de Javel est amené à 2,0. Pour cette valeur de pH, une réaction a lieu selon l'équation suivante : $\text{HClO}_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Cl}_2_{(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}$.

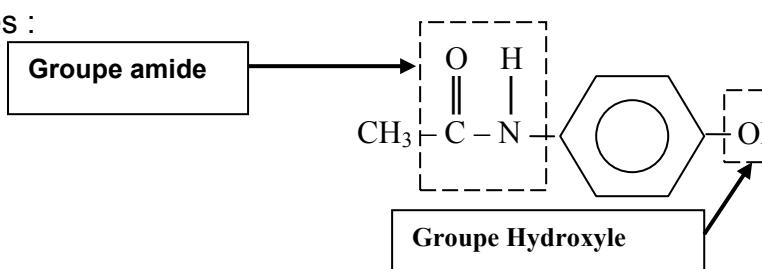
- 2.1- Identifier l'espèce prédominante du couple HClO/ClO^- dans l'eau de Javel au pH = 2.
- 2.2- Sur l'étiquette d'un détergent contenant de l'acide chlorhydrique, il est indiqué "ne pas mélanger avec l'eau de Javel". Justifier cette affirmation.

3- Le traitement de l'eau de piscine par l'eau de Javel

Dans la plupart des piscines, l'eau de Javel est ajoutée pour détruire les bactéries nuisibles par les ions hypochlorite.

- 3.1- Pour que la désinfection soit efficace, il faut maintenir le pH de l'eau entre 7,0 et 7,6.
Montrer qu'aucune des deux espèces, ClO^- et HClO , n'est prédominante dans l'eau de piscine dans l'intervalle de pH recommandé.
- 3.2- Pour que l'eau de piscine ne présente pas de danger, il faut que la concentration en masse de l'élément chlore (sous forme HClO et ClO^-) soit comprise entre 1 et 2 mg.L^{-1} .
La concentration des ions hypochlorite $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ dans l'eau d'une piscine est $2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.
Vérifier que l'eau de cette piscine a une concentration acceptable de l'élément chlore, sachant que le pH de cette eau est 7,3.

Premier exercice (6 points)

Partie	Corrigé	Note
1 Le paracétamol		
1.1	L'équation de cette réaction est : $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_3 + \text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2 \rightarrow \text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} - \text{CO} - \text{CH}_3 + \text{CH}_3 - \text{COOH}$	0.75
1.2	Les deux groupes : : <div style="text-align: center;">  <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Groupe amide</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Groupe Hydroxyle</div> </div> </div> :	1
2 Acide acétylsalicylique		
2.1	Le montage (a) est celui qui convient pour chauffer à reflux. Ce montage permet de chauffer le milieu réactionnel sans perdre aucun constituant de ce milieu. Tandis que dans le montage (b) il y a séparation des constituants du milieu par chauffage.	0.5
2.2	L'équation de cette réaction est : $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_3 + \text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH} + \text{CH}_3 - \text{COOH}$	0.75
2.3	On a utilisé l'anhydride à la place de l'acide pour rendre la réaction totale.	0.5
2.4	L'acide sulfurique est un catalyseur dans cette réaction.	0.25
3 Le Bénorilate		
3.1.1	C'est une réaction d'estérification.	0.25
3.1.2	D est obtenu par réaction du groupe – OH du paracétamol et l'hydrogène du groupe carboxyle de l'aspirine. Sa formule est alors H_2O , c'est l'eau.	0.5
3.2	Le nombre de moles est donné par $n = \frac{m}{M}$, on a : $n(\text{aspirine})_{\text{initial}} = \frac{1,150}{180} = 6,38 \times 10^{-3} \text{ mol} ;$ $n(\text{paracétamol})_{\text{initial}} = \frac{0,964}{151} = 6,38 \times 10^{-3} \text{ mol.}$ La réaction étant totale, $n(\text{Bénorilate})_{\text{obtenu}} = 6,38 \times 10^{-3} \text{ mol}$ dont la masse est $6,38 \times 10^{-3} \times 313 = 1,99 \text{ g.}$ Cette valeur vérifie l'indication du prospectus relative à la composition par sachet (2 g).	1
3.3	Il faut " avaler immédiatement le contenu du sachet dilué dans un verre d'eau " pour éviter la réaction d'hydrolyse du Bénorilate.	0.5

Deuxième exercice (7 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note										
1	Étude du mélange réactionnel											
1.1	<p>Réactif limitant dans le mélange S :</p> $R_{(I^-)} = \frac{n(I^-)_{initial}}{2} = \frac{C_1 \cdot V_1}{2} = \frac{0,5 \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{2} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ $R_{(S_2O_8^{2-})} = \frac{n(S_2O_8^{2-})_{initial}}{1} = C_2 \cdot V_2 = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 10 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-5} < R_{(I^-)}$ <p>$S_2O_8^{2-}$ est le réactif limitant.</p>	0,75										
1.2	<p>Le tableau est le suivant :</p> $2I^{-}_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)} \rightarrow I_2_{(aq)} + 2SO_4^{2-}_{(aq)}$ <table border="1"> <tr> <td>Etat initial (mol)</td> <td>$5 \cdot 10^{-3}$</td> <td>$5 \cdot 10^{-5}$</td> <td>-</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Etat final (mol)</td> <td>$\sim 5 \cdot 10^{-3}$</td> <td>0</td> <td>$5 \cdot 10^{-5}$</td> <td>$10 \cdot 10^{-5}$</td> </tr> </table>	Etat initial (mol)	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$	-	-	Etat final (mol)	$\sim 5 \cdot 10^{-3}$	0	$5 \cdot 10^{-5}$	$10 \cdot 10^{-5}$	0,75
Etat initial (mol)	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$	-	-								
Etat final (mol)	$\sim 5 \cdot 10^{-3}$	0	$5 \cdot 10^{-5}$	$10 \cdot 10^{-5}$								
2	Cinétique de cette réaction											
2.1	<p>Le tracé de la courbe</p>	1,25										
2.2.1	<p>La vitesse de la réaction est égale à la vitesse de formation de I_2 à tout instant t. Cette vitesse est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe $n(I_2) = f(t)$ au point d'abscisse t :</p> $v_{t=16\text{ min}} = \frac{(34,8 - 18)x10^{-6}}{16 - 0} = 1,05x10^{-6} \text{ mol.min}^{-1}$	1										
2.2.2	<p>Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel le nombre de moles de I_2 formé sera égal à la moitié de sa valeur maximale :</p> $n(I_2)_{1/2} = \frac{50x10^{-6}}{2} = 25x10^{-6} \text{ mol qui correspond à } t_{1/2} = 8,5 \text{ min.}$	0,75										
3	Dosage du diiode formé après 60 minutes											
3.1	<p>Les deux facteurs cinétiques sont :</p> <ul style="list-style-type: none"> - concentration du réactif $S_2O_8^{2-}$ dans la solution S 	0,75										

	<p>- température. Le but de cette opération est de bloquer la réaction dans le volume V.</p>	
3.2	Le contenu du bécher vire de la coloration bleue intense (empois d'amidon+I ₂) à l'incolore, à l'équivalence (à une goutte près).	0,5
3.3	<p>À l'équivalence, et d'après la stœchiométrie de la réaction :</p> $n(I_2) \text{ dans } V = \frac{n(S_2O_3^{2-}) \text{ ajouté}}{2} = \frac{C'V'}{2}$ $n(I_2) \text{ dans } V = \frac{C' \cdot V'}{2} = \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 11,6 \cdot 10^{-3}}{2} = 11,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ <p>d'où n(I₂) dans le mélange S à 60 min</p> $= n(I_2) \text{ dans } V \times \frac{20}{5} = 46,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.}$ <p>C'est presque la même valeur donnée dans la partie 2</p>	1,25

Troisième exercice (7 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1	Propriétés acido-basiques de l'eau de Javel	
1.1	L'équation de cette réaction est : ClO ⁻ + H ₂ O ⇌ HClO + OH ⁻	0,5
1.2	<p>On a pH = pK_{a1} + log $\frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}$</p> <p>Pour $\alpha = 0,50$, la moitié de la quantité introduite de ClO⁻ est transformée en HClO ; on aura : [ClO⁻] = [HClO], d'où : log $\frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}$ = 0</p> <p>et pH = pK_{a1} = 7,3.</p>	1,25
1.3.1	$K = \frac{[\text{HClO}]x[\text{HCO}_3^-]}{[\text{ClO}^-]x[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]} = 10^{(pK_{a_1} - pK_{a_2})}$ soit K = $10^{(7,3 - 6,4)} = 10^{0,9} = 7,9$	1
1.3.2	L'eau de Javel est stockée dans des flacons bien bouchés pour éviter la réaction entre ClO ⁻ et CO ₂ de l'air, ce qui diminue la concentration de son constituant actif.	0,75
2	Eau de Javel : danger !	
2.1	À un pH = 2,0 l'espèce prédominante est l'acide hypochloreux, d'après le diagramme car pH (solution) < pK _a (HClO/ClO ⁻)	0,75
2.2	Car en milieu acide, la réaction de l'acide hypochloreux avec les ions H ₃ O ⁺ produit un dégagement de dichlore gazeux très toxique.	0,75
3	L'eau de Javel et le traitement d'une eau de piscine	
3.1	Comme le pH de l'eau de piscine est comprise entre pK _a - 1 et pK _a + 1 ; aucune espèce n'est prédominante.	0,75
3.2	On a [HClO] = [ClO ⁻] = 2×10^{-5} mol.L ⁻¹ , car pH = 7,3 Dans 1 L de la solution: La concentration C de l'élément chlore = [HClO] + [ClO ⁻] = 4×10^{-5} mol.L ⁻¹	1,25

	Cg.L ⁻¹ = Cmol.L ⁻¹ x M _{Cl} = 4x10 ⁻⁵ x 35,5 = 1,42x10 ⁻³ g.L ⁻¹ = 1,42 mg.L ⁻¹ . Donc C de l'élément chlore est compris entre 1 mg.L ⁻¹ et 2 mg.L ⁻¹ . Elle est acceptable.	
--	---	--

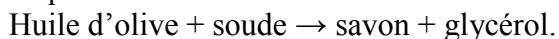
دورة سنة ٢٠٠٨ العادية	امتحانات الشهادة الثانوية العامة فرع علوم الحياة	وزارة التربية والتعليم العالي المديرية العامة للتربية دائرة الامتحانات
الاسم: الرقم:	مسابقة في مادة الكيمياء المدة ساعتان	

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)
Savon parfumé

Les premiers savons dits « durs » ont été élaborés dans le nord de l'actuelle Syrie au VIII^e siècle. Un savon est « mou » si l'on utilise de la potasse, « dur » si on emploie de la soude. Le savon d'Alep est obtenu par traitement à chaud l'huile d'olive par l'hydroxyde de sodium. Le processus chimique qui aboutit au savon peut se formuler ainsi :



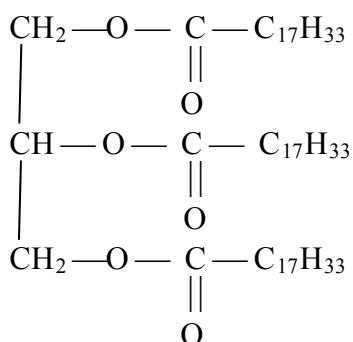
D'après un article de la Compagnie Générale de Cosmétique.

On parfumait le savon d'Alep par des essences naturelles. Aujourd'hui, de nombreux savons sont parfumés par ajout d'un ester synthétique comme le butanoate de pentyle.

1- Réaction de saponification.

1.1- Écrire la formule semi-développée du glycérol (propan-1, 2,3-triol).

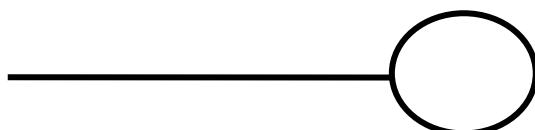
1.2- Un des corps gras utilisés pour la fabrication du savon d'Alep est l'oléine de formule :



Écrire l'équation de la réaction qui conduit à la formation du savon d'Alep.

1.3- Préciser si le savon d'Alep est un savon « mou » ou « dur ».

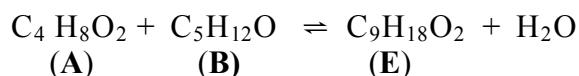
1.4- L'ion carboxylate présent dans ce savon est représenté par le schéma ci-dessous, où la partie rectiligne symbolise la chaîne carbonée et le cercle le groupe carboxylate.



Recopier ce schéma sur la feuille des réponses en indiquant la partie hydrophile et celle lipophile de cet ion. Donner le sens de chacun de ces deux termes.

2- Étude de la réaction de préparation d'un parfum

Le butanoate de pentyle est obtenu par une réaction d'estérification représentée par l'équation suivante :



2.1- Donner les formules semi-développées de l'acide carboxylique (A), de l'alcool (B) et de l'ester (E). Donner les noms systématiques de (A) et (B).

2.2- On mélange 16 mL de l'acide (A) et 0,17 mol de l'alcool (B) en présence de quelques mL d'acide sulfurique concentré. Ce mélange est réparti, en quantités égales dans des erlenmeyers, qu'on chauffe à une température constante. À des intervalles de temps réguliers, on dose l'acide restant dans chaque erlenmeyer.

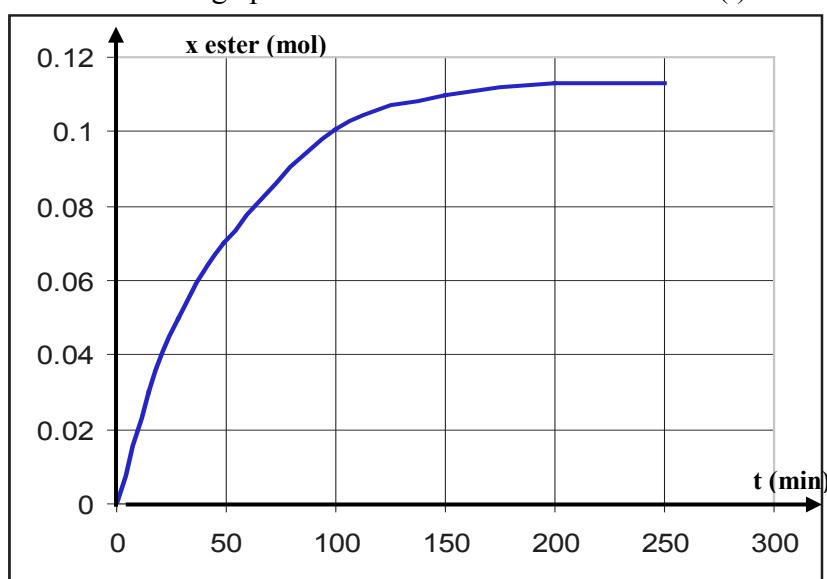
Donnée : Pour l'acide carboxylique (A) :

- la masse volumique : $\rho_A = 0,96 \text{ g.mL}^{-1}$;
- la masse molaire : $M_A = 88 \text{ g.mol}^{-1}$.

2.2.1-Montrer que le mélange réactionnel initial est équimolaire.

2.2.2- Indiquer la raison pour laquelle on plonge chaque erlenmeyer dans l'eau glacée avant d'effectuer le dosage.

2.3- On désigne par x le nombre de moles de l'ester formé à chaque instant dans le mélange initial. Les résultats du dosage permettent de tracer la courbe : $x = f(t)$ ci-dessous :



Répondre, en justifiant la réponse, par vrai ou faux, aux propositions données ci-dessous.

- Proposition 1 : On peut obtenir « davantage d'ester » en éliminant l'eau formée au cours de la transformation.
- Proposition 2 : La vitesse instantanée de la réaction augmente au cours du temps.
- Proposition 3 : Le pourcentage de l'estérification de l'alcool, à $t = 100 \text{ min}$, est 33 %.

Deuxième exercice (6 points)

L'éthanol

L'éthanol est l'un des composés organiques les plus importants. Il est largement utilisé comme antiseptique, dissolvant des vernis, dans les parfums et dans les boissons alcooliques.

L'éthanol peut être obtenu par la réaction entre une solution d'éthanoate d'éthyle et une solution d'hydroxyde de sodium selon l'équation suivante :



Le but de cet exercice est d'étudier la cinétique de cette réaction.

1- Formules structurales

1.1- Écrire les formules semi-développées de l'éthanoate d'éthyle et de l'éthanol.

1.2- Encadrer le groupe fonctionnel dans chacune des formules ci-dessus.

2- Étude cinétique

Au temps $t = 0$, on mélange une solution d'éthanoate d'éthyle et une solution d'hydroxyde de sodium. La concentration initiale de chacun des deux réactifs dans ce mélange est

$$C = 5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

On divise le mélange réactionnel en parties égales ayant chacune un volume $V = 10 \text{ mL}$.

À différents instants t , en présence d'un indicateur coloré, les ions HO^- restant dans chaque volume V sont titrés avec une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

t (min)	4	9	15	24	37	53	83	143
V_a (mL)	44,1	38,6	33,7	27,9	22,9	18,5	13,6	8,9
n (10^{-4} mol)	0,59		1,63	2,21	2,71	3,15		4,11

V_a est le volume de la solution d'acide chlorhydrique ajouté pour atteindre l'équivalence dans V et n est le nombre de moles de l'éthanol formé à tout instant t dans V .

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

2.2- À chaque instant t , le nombre de moles d'éthanol formé est donné par l'expression :

$$n = 5 \times 10^{-4} - 10^{-2} \times V_a, \text{ où } V_a \text{ est exprimé en L.}$$

2.2.1- Calculer les valeurs qui manquent dans le tableau ci-dessus.

2.2.2- Déduire la valeur de n à la fin de la réaction.

2.3- Tracer, sur un papier millimétré, la courbe $n = f(t)$ dans l'intervalle de temps $0 - 143 \text{ min}$.

Prendre les échelles suivantes:

1cm pour 10 min en abscisses et 1 cm pour $0,2 \times 10^{-4}$ mol en ordonnées.

2.4- Déterminer le temps de demi-réaction.

3- Quelques réactions catalytiques d'éthanol

3.1- L'éthanol subit une réaction de déshydrogénération quand il est chauffé en présence du cuivre.
Écrire l'équation de la réaction.

3.2- L'éthanol subit la déshydratation intermoléculaire quand il est chauffé en présence de l'oxyde d'aluminium. Écrire l'équation de la réaction.

3.2- Conclure à propos du choix du catalyseur dans ces réactions.

Troisième exercice (7 points)

Le fer dans des solutions acides

Le fer réagit lentement, à la température ambiante, avec une solution d'acide chlorhydrique selon l'équation suivante :



Une lame de fer pur de masse $m = 0,28 \text{ g}$ est introduite dans un flacon contenant un volume $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

Donnée :

- $M(Fe) = 56 \text{ g.mol}^{-1}$.
 - Volume molaire gazeux : $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$.
 - $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$.

1- Étude préliminaire

1.1- Montrer que le volume de dihydrogène dégagé à la fin de la réaction est : $V(H_2)_{\infty} = 120 \text{ mL}$.

1.2- Montrer qu'à tout instant t, on a la relation suivante : $[H_3O^+]_t = 0,2 - \frac{V(H_2)_t}{1200}$; où V(H₂) en mL est le volume du gaz H₂ à l'instant t et [H₃O⁺]_t en mol.L⁻¹ est la concentration des ions H₃O⁺ au même instant t.

1.3- Déduire la concentration des ions H_3O^+ à la fin de la réaction.

2- Étude cinétique de la disparition des ions H_3O^+

2.1- Comparer la vitesse de disparition des ions H_3O^+ à celle de formation de dihydrogène H_2 , au même instant t.

2.2- La vitesse d'apparition de bulles du gaz H₂ diminue au cours du temps. Préciser le facteur cinétique qui explique cette variation.

2.3- La réaction ci-dessus est totale et se termine après 98 minutes. Choisir, en justifiant, le temps de demi-réaction parmi les trois propositions suivantes :

- a) 49 minutes. b) plus de 49 minutes. c) moins de 49 minutes.

2.4- On reprend la réaction ci-dessus sans changer les quantités des réactifs mais en utilisant de la poudre du fer à la place de la lame. Justifier si la fin de la réaction aurait lieu :

- a) avant 98 min ; b) à 98 min ; c) après 98 min.

3- Étude de pH

3.1- À la solution obtenue à la fin de la réaction entre l'acide chlorhydrique et le fer, on ajoute de l'eau distillée jusqu'à avoir 1 L de solution notée S₁. Déterminer le pH de la solution S₁.

3.2- La même masse de fer ($0,28\text{ g}$) est traitée avec 100 mL d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $0,2\text{ mol.L}^{-1}$. À la fin de la réaction, on ajoute de l'eau distillée jusqu'à avoir 1 L de solution notée S_1 .

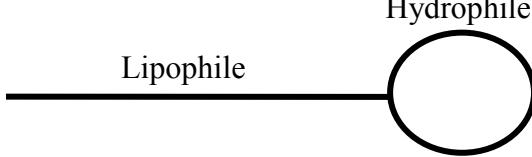
3.2.1- Écrire l'équation de la réaction qui a eu lieu

3.2.2- Déterminer le pH de la solution S₂. Donner les caractéristiques de cette solution.

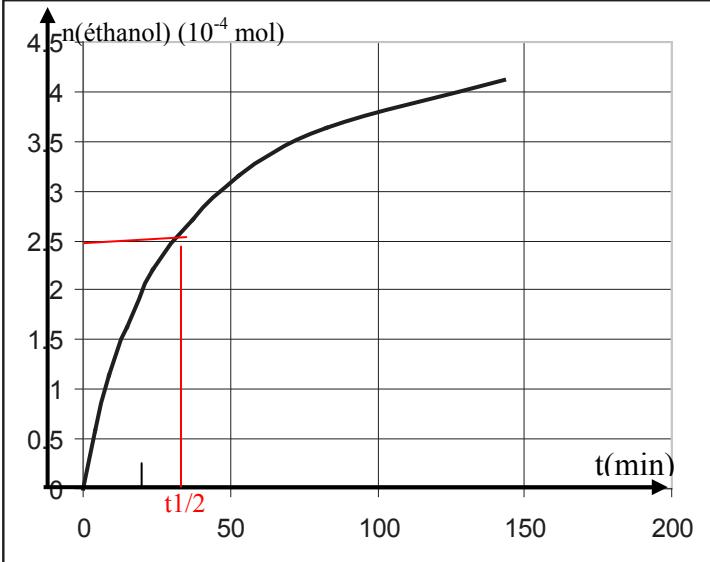
الاسم:
الرقم:مسابقة في مادة الكيمياء
المدة ساعتان

مشروع معيار التصحيح

Barème de chimie:**Premier exercice (7 points)**

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	La formule semi-développée du glycérol est $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	0.5
1.2	L'équation de formation du savon d'Alep est : $\begin{array}{c} \text{C}_{17}\text{H}_{33} - \underset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}} - \text{O} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_{17}\text{H}_{33} - \underset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}} - \text{O} - \text{CH}_2 + 3 \text{NaOH} \rightarrow 3 \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa} + \text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}_{17}\text{H}_{33} - \underset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}} - \text{O} - \text{CH}_2 \end{array}$	0.75
1.3	Le savon d'Alep est dur car il est préparé à partir de l'huile d'olive et de la soude.	0.5
1.4	<p style="text-align: center;">Hydrophile</p> <p style="text-align: center;">Lipophile</p> 	1
	Lipophile : aime les lipides. Hydrophile : aime l'eau.	
2.1	Les formules semi-développées de : (A) : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$; acide butanoïque (B) : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$; pentan-1-ol (E) : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	1.25
2.2.1	$n(A)_{\text{initial}} = \frac{m(A)}{M(A)} = \frac{\rho(A)xV}{M(A)} = \frac{0,96x16}{88} = 0,17 \text{ mol}$. On déduit que le mélange initial est équimolaire.	0.75
2.2.2	Pour bloquer toute réaction éventuelle autre que celle du dosage.	0.25
2.3	Proposition -1 : vrai car l'élimination de l'eau déplace l'équilibre dans le sens de formation de l'ester (E). Proposition - 2 : faux car la vitesse de la réaction diminue avec la diminution de la concentration des réactifs avec le temps. Proposition - 3 : faux car le pourcentage de l'estérification de l'alcool est : $P = \frac{n(\text{B})_{\text{estérifié}}}{n(\text{B})_{\text{initial}}} \times 100 = \frac{n(\text{E})_{\text{formé à 100min}}}{n(\text{B})_{\text{initial}}} \times 100 = \frac{0,1}{0,17} \times 100 = 58,8 \% > 33 \%$	2

Deuxième exercice (6 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	La formule semi-développée d'éthanoate d'éthyle : $\text{CH}_3 - \underset{\substack{\parallel \\ \text{O}}}{\text{C}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$, celle d'éthanol : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	0.5
1.2	$\text{CH}_3 - \boxed{\begin{array}{c} \text{C} - \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \boxed{\text{OH}}$	0.5
2.1	L'équation de la réaction de dosage est: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	0.5
2.2.1	$n(\text{éthanol})_{t=9} = 5 \times 10^{-4} - 10^{-2} \times 38,6 \times 10^{-3} = 1,14 \times 10^{-4} \text{ mol}$ $n(\text{ethanol})_{t=83} = 5 \times 10^{-4} - 10^{-2} \times 13,6 \times 10^{-3} = 3,64 \times 10^{-4} \text{ mol.}$	0.5
2.2.1	À la fin de la réaction la valeur de V_a est zéro car les ions HO^- ont totalement réagi (mélange stoechiométrique) et le nombre de moles de l'éthanol est $n = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.}$	0.5
2.3	La courbe $n(\text{éthanol}) = f(t)$ est :	1
		
2.46	Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel il se forme une quantité de matière d'éthanol égale à la moitié de sa quantité finale. $n(\text{éthanol})_{t1/2} = \frac{5 \times 10^{-4}}{2} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$; d'après le graphe $t_{1/2} = 30 \text{ min}$	1
3.1	L'équation de la réaction de déshydrogénération de l'éthanol est : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CHO} + \text{H}_2$	0.5
3.2	L'équation de la réaction de déshydratation est : $2 \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.5
3.5	L'éthanol subit, en présence des catalyseurs différents, des réactions chimiques différentes: une déshydrogénération en présence de cuivre et une déshydratation en présence d'oxyde d'aluminium. Le catalyseur peut orienter une réaction chimique.	0.5

Troisième exercice(7 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	<p>On cherche le nombre de moles de chacun des deux réactifs.</p> $n_{Fe \text{ initial}} = \frac{m_{Fe}}{M_{Fe}} = \frac{0,28}{56} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol.}$ $n_{H_3O^+ \text{ initial}} = CxV = 0,2 \times 100 \times 10^{-3} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.}$ $R(Fe) = \frac{5 \times 10^{-3}}{1} < R(H_3O^+) = \frac{2 \times 10^{-2}}{2} = 1 \times 10^{-2}$. Le fer est le réactif limitant. Le volume de dihydrogène est alors : $V(H_2) = n(H_2) \times V_m = n(Fe) \times V(H_2) = 5 \times 10^{-3} \times 24 = 0,120 \text{ L} = 120 \text{ mL.}$	1
1.2	<p>$n(H_3O^+)_\text{restant}$ à un instant $t = n(H_3O^+)_0 - n(H_3O^+)_\text{réagissant}$ au même instant ;</p> $n(H_3O^+)_\text{réagissant} = 2 n(H_2)_\text{formé} = \frac{2 \times V(H_2)}{V_m} = \frac{V(H_2)_t}{12000};$ $n(H_3O^+)_t = n_0 - \frac{V(H_2)_t}{12000}.$ <p>En divisant par V (volume de la solution), on aura :</p> $[H_3O^+]_t = \frac{0,02}{0,1} - \frac{V(H_2)_t}{0,1 \times 12000} \text{ et } [H_3O^+]_t = 0,2 - \frac{V(H_2)_t}{1200}.$	1
1.3	<p>La concentration des ions H_3O^+ à la fin de la réaction est donnée par :</p> $[H_3O^+]_\infty = 0,2 - \frac{V(H_2)_\infty}{1200} = 0,2 - \frac{120}{1200} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}.$	0.5
2.1	<p>Selon la stœchiométrie de l'équation, nous avons :</p> $v(\text{réaction}) = \frac{v(H_3O^+) \text{disparition}}{2} = \frac{v(H_2) \text{formation}}{1}.$ D'où : $v(H_3O^+) \text{disparition} = 2 v(H_2) \text{apparition.}$	0.5
2.2	<p>La diminution de la vitesse d'apparition de bulles de H_2 avec le temps est due à la diminution de la vitesse de la réaction qui diminue avec la concentration des ions H_3O^+.</p>	0.5
2.3	<p>Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est moins que 49 minutes puisque la moitié de la concentration de H_3O^+ disparaîtra plus rapidement que la deuxième moitié parce que la concentration de ce réactif diminue avec le temps et par conséquent la vitesse de la réaction diminue encore.</p>	0.5
2.4	<p>La vitesse va augmenter parce que le fer en poudre possède une surface de contact avec les ions H_3O^+ beaucoup plus grande que celle de la lame. La fin de la réaction aura lieu donc avant 98 min.</p>	0.25
3.1	<p>La concentration des H_3O^+ dans la solution S_1 est donnée par :</p> $[H_3O^+] = \frac{0,1 \times 100 \times 10^{-3}}{1} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}.$ <p>D'où $pH = -\log [H_3O^+] = -\log 0,01 = 2.$</p>	0.75
3.2.1	<p>L'équation de la réaction est :</p> $\text{Fe}_{(s)} + 2 \text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} \rightarrow \text{Fe}_{(aq)}^{2+} + 2 \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}_2(g)$	0,5
3.2.2	<p>Puisqu'on a utilisé les mêmes quantités des réactifs, l'acide est en excès et la moitié de la quantité de l'acide a réagi</p> <p>$n(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{restant}} = n(\text{CH}_3\text{COO}^-)_{\text{formé}}$ et ces deux espèces ont par conséquent la même concentration.</p>	1,5

À la fin de la réaction, on a :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0,01}{1} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \text{pK}_a + \log 1 = \text{pK}_a + 0$$

$\text{pH} = \text{pK}_a = 4,75$. La solution résultante est une solution tampon; son pH varie très peu par addition d'une quantité modérée d'un acide fort ou d'une base forte ou par dilution.

الاسم: مسابقة في مادة الكيمياء
الرقم: المدة ساعتان

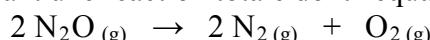
Cette épreuve est constituée de trois exercices. Elle comporte quatre pages numérotées de 1 à 4.
L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé.

Traiter les trois exercices suivants :

Premier exercice (7 points)

Étude cinétique de la réaction de décomposition de l'oxyde de diazote

Pour assurer une atmosphère convenable dans les capsules spatiales, on effectue la décomposition du gaz N_2O suivant une réaction totale dont l'équation est :



1- Étude du système réactionnel

On introduit dans un récipient vidé, maintenu à $\theta = 600^\circ C$, n_0 mol de N_2O .

1.1- On représente par x la quantité de matière (en mol) de dioxygène formé à l'instant t .

Copier, sur la feuille de réponses, le tableau suivant et le compléter en fonction de n_0 et de x .

Date	N_2O (mol)	N_2 (mol)	O_2 (mol)
0	n_0	0	0
t			
Fin de réaction			

1.2- Déterminer la pression P dans le récipient à la fin de la réaction sachant que la pression initiale est $P_0 = 1,0 \times 10^5$ Pa.

2- Étude cinétique de cette réaction

Dans le but d'étudier la cinétique de cette réaction lente, on mesure la pression P à l'intérieur du récipient à différents instants. On détermine, à partir de cette mesure, la concentration du dioxygène, $[O_2]$, à chaque instant t . Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

t (min)	0	12	25	45	70	100	130	160
$[O_2]_t$ (mol.m ⁻³)	0	0,88	1,68	2,68	3,72	4,56	5,12	5,40

2.1- Montrer que la concentration de O_2 à l'instant t , $[O_2]_t$, est donnée par la relation :

$$[O_2]_t = 1,38 \times 10^{-4} (P - P_0).$$

Prendre $R = 8,3$ Pa. m³.mol⁻¹.K⁻¹.

2.2- Tracer, sur un papier millimétré, la courbe $[O_2] = f(t)$. Prendre les échelles suivantes :

1 cm pour 10 min en abscisses et 1 cm pour 0,4 mol.m⁻³ en ordonnées.

2.3- Décrire comment déterminer, graphiquement à un instant t , la vitesse de cette réaction.

2.4- Déduire le facteur cinétique responsable de l'évolution de cette vitesse au cours du temps.

2.5- Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction.

2.6- On reprend la même étude dans le même récipient à une température $\theta_1 > \theta$. Préciser l'effet de l'élévation de la température sur :

2.6.1- la vitesse de la réaction.

2.6.2- la concentration du gaz O_2 , $[O_2]_\infty$, à la fin de la réaction.

Deuxième exercice (7 points)
Solution aqueuse de méthylamine

Le but de cet exercice est d'étudier le comportement acido-basique de la méthylamine dans l'eau.

Donnée : K_e de l'eau est égale à $1,0 \times 10^{-14}$ à 25 °C.

1- La méthylamine dans l'eau

On mesure le pH d'une solution S de méthylamine CH_3NH_2 de concentration $C_b = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$.
On trouve $\text{pH} = 11,3$.

1.1- Écrire l'équation de la réaction entre la méthylamine et l'eau.

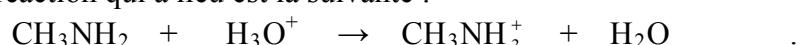
1.2- Déterminer le coefficient de transformation de la méthylamine dans l'eau.

1.3- Montrer que le pK_a du couple $(\text{CH}_3\text{NH}_3^+ / \text{CH}_3\text{NH}_2)$ est égal à 10,7.

2- Suivi pH-métrique

On ajoute progressivement une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ dans un bécher contenant un volume $V_b = 40 \text{ mL}$ de la solution S de méthylamine.

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



2.1- Déterminer le volume de la solution d'acide, V_{aE} , ajouté pour atteindre l'équivalence.

2.2- Le pH de la solution obtenue à l'équivalence est voisin de 6,1. Justifier, à partir des espèces présentes, le caractère acide de la solution obtenue à l'équivalence.

2.3- En précisant ses points remarquables, tracer l'allure de la courbe représentant la variation du pH du contenu du bécher en fonction du volume d'acide ajouté V_a .

Prendre les échelles suivantes : 1 cm pour 2 mL en abscisses et 1 cm pour 1 unité de pH en ordonnées.

3- Solution tampon

On dispose d'une solution tampon S_1 où : $[\text{CH}_3\text{NH}_2] = [\text{CH}_3\text{NH}_3^+] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

3.1- Préciser le pH de cette solution.

3.2- On ajoute dans 1 L de la solution S_1 , sans variation de volume :

3.2.1- $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions H_3O^+ . Déterminer le pH_1 de la solution obtenue.

3.2.2- $4,0 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions H_3O^+ . La nouvelle valeur de pH est $\text{pH}_2 = 2,7$.

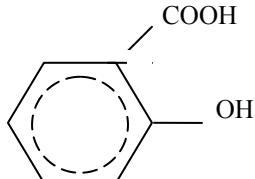
Indiquer dans quel cas la solution S_1 conserve ses propriétés tampon.

Troisième exercice (6 points) Acide salicylique

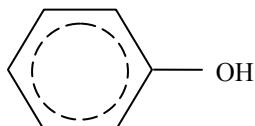
L'acide salicylique est utilisé dans l'industrie pharmaceutique et dans celle des parfums.

Donnée :

- La formule de l'acide salicylique est :



- La matière première de la synthèse de l'acide salicylique est le phénol de formule :



- $M(\text{phénol}) = 94 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{acide salicylique } C_7H_6O_3) = 138 \text{ g.mol}^{-1}$.

1- Préparation industrielle de l'acide salicylique

Cette synthèse est réalisée en trois étapes dont la troisième représente la réaction entre la solution de salicylate ($\text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO}^-$) de sodium et H_3O^+ (fourni par l'acide sulfurique).

1.1- Écrire l'équation de la réaction, supposée totale, représentant la troisième étape.

1.2- Déterminer la masse d'acide salicylique obtenue à partir de la transformation totale de 800 kg de phénol si le rendement des opérations dans les trois étapes est 85 %, sachant qu'une mole du phénol conduit à la formation d'une mole d'acide salicylique..

2- L'acide salicylique dans l'industrie cosmétique

L'acide salicylique peut réagir avec le méthanol pour former un ester odorant appelé essence de Wintergreen utilisé dans l'industrie des parfums.

2.1- Écrire, en utilisant les formules semi-développées des composés organiques, l'équation de la réaction entre l'acide salicylique et le méthanol.

2.2- Donner deux caractéristiques de cette réaction.

2.3- On chauffe à reflux un mélange d'acide salicylique et un excès de méthanol en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

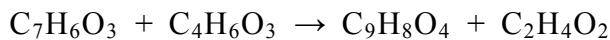
2.3.1- Citer les deux facteurs cinétiques qui interviennent dans cette activité expérimentale.

2.3.2- Préciser l'intérêt d'utiliser un excès de méthanol.

3- L'acide salicylique dans l'industrie pharmaceutique

Donnée :

- Le bicarbonate de sodium, Na HCO_3 , est un composé très soluble dans l'eau.
 - $pK_a(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-) = 14$; $pK_a(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 0$; $pK_a(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-) = 6,4$.
 $pK_a(\text{HA}_1/\text{A}_1^-) = 3,5$ où HA_1 représente l'acide acétylsalicylique.
 $pK_a(\text{HA}_2/\text{A}_2^-) = 3,1$ où HA_2 représente l'acide citrique supposé comme un monoacide.
 - Un gaz commence à se dégager d'une solution quand cette solution devient saturée par ce gaz.
- L'acide salicylique est le composé chimique essentiel à la synthèse de l'aspirine selon une réaction chimique dont l'équation est la suivante :



- 3.1- Écrire la formule structurale de chacun des composés : C₄H₆O₃ et C₉H₈O₄.
- 3.2- Encadrer et nommer les deux groupes fonctionnels dans la formule structurale de l'aspirine C₉H₈O₄.
- 3.3- L'industrie pharmaceutique présente l'aspirine sous plusieurs formulations. On donne les informations concernant la formulation d'une aspirine tamponnée effervescente : acide acétylsalicylique ; bicarbonate de sodium ; acide citrique....
On introduit un comprimé de cette aspirine dans un verre contenant de l'eau. On observe un dégagement gazeux et une disparition progressive du comprimé.
- 3.3.1- Représenter sur un axe vertical de pK_a les couples acide/base déjà donnés.
- 3.3.2- Écrire les équations des deux réactions responsables du dégagement gazeux dans le cas où le bicarbonate est en excès approprié.
- 3.3.3- Justifier les deux termes : "tamponnée" et "effervescente".

Premier exercice (7 points)

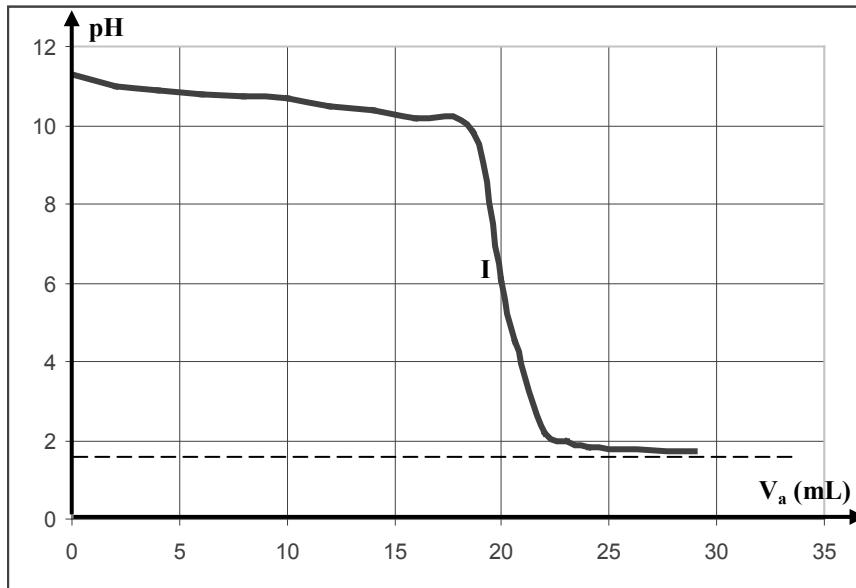
Partie de la Q.	Corrigé	Note																
1.1	<p>Le tableau complété :</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Date</th> <th>$2 \text{ N}_2\text{O}$</th> <th>2 N_2</th> <th>O_2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>n_0</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>t</td> <td>$n_0 - 2x$</td> <td>$2x$</td> <td>x</td> </tr> <tr> <td>Fin de réaction</td> <td>0</td> <td>n_0</td> <td>$\frac{n_0}{2}$</td> </tr> </tbody> </table>	Date	$2 \text{ N}_2\text{O}$	2 N_2	O_2	0	n_0	0	0	t	$n_0 - 2x$	$2x$	x	Fin de réaction	0	n_0	$\frac{n_0}{2}$	1
Date	$2 \text{ N}_2\text{O}$	2 N_2	O_2															
0	n_0	0	0															
t	$n_0 - 2x$	$2x$	x															
Fin de réaction	0	n_0	$\frac{n_0}{2}$															
1.2	<p>À la fin de la réaction, le nombre de moles est : $n = \frac{3n_0}{2}$. Or :</p> <p>Le rapport en moles est égal au rapport des pressions, car le volume et la température restent les mêmes. D'où :</p> $P = \frac{n}{n_0} P_0 = \frac{\frac{3n_0}{2}}{n_0} P_0 = \frac{3 \times 1,00 \times 10^5}{2} = 1,50 \times 10^5 \text{ Pa.}$	1																
2.1	<p>L'équation d'état des gaz parfaits permet d'écrire :</p> $P(\text{O}_2)xV = n(\text{O}_2)xRxT; [\text{O}_2]_t = \frac{n(\text{O}_2)}{V} = \frac{P(\text{O}_2)}{RxT}$ <p>: $P(\text{N}_2) = 2 P(\text{O}_2)$; $P(\text{N}_2\text{O}) = P_0 - 2 P(\text{O}_2)$ et</p> $P = P(\text{N}_2\text{O}) + P(\text{N}_2) + P(\text{O}_2) = P_0 + P(\text{O}_2)$. D'où : $P(\text{O}_2) = P - P_0 \text{ et } [\text{O}_2]_t = \frac{P - P_0}{8,3(600 + 273)} = 1,38 \times 10^{-4}(P - P_0) \text{ mol.m}^{-3}.$	1																
2.2	<p>La courbe : $[\text{O}_2] = f(t)$:</p> <table border="1"> <caption>Data points estimated from the graph</caption> <thead> <tr> <th>t (min)</th> <th>$[\text{O}_2] \times 10^{-1} (\text{mol.m}^{-3})$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>50</td><td>35</td></tr> <tr><td>100</td><td>45</td></tr> <tr><td>150</td><td>52</td></tr> <tr><td>200</td><td>55</td></tr> </tbody> </table>	t (min)	$[\text{O}_2] \times 10^{-1} (\text{mol.m}^{-3})$	0	0	50	35	100	45	150	52	200	55	1				
t (min)	$[\text{O}_2] \times 10^{-1} (\text{mol.m}^{-3})$																	
0	0																	
50	35																	
100	45																	
150	52																	
200	55																	
2.3	<p>La vitesse de cette réaction à un instant t est égale à la vitesse de formation de O_2. Pour la déterminer, on trace la tangente à la courbe $[\text{O}_2] = f(t)$, au point d'abscisse t et on calcule le coefficient directeur de cette tangente.</p>	0.5																

	La vitesse de la réaction est égale à la valeur de ce coefficient directeur.	
2.4	L'observation de la courbe montre que le coefficient directeur diminue lorsque le temps passe (la vitesse de la réaction diminue). Cette diminution de la vitesse est due à la diminution de la concentration du réactif (N_2O).	0.5
2.5	Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la concentration de O_2 sera égale à la moitié de sa concentration à la fin de la réaction. $[O_2]_{t_{1/2}} = \frac{[O_2]_{t\infty}}{2} = \frac{1,38 \times 10^{-4} (1,50 \times 10^5 - 1,00 \times 10^5)}{2} = 3,45 \text{ mol.m}^{-3}$ D'après le graphe, cette concentration correspond à : $t_{1/2} = 62 \text{ min.}$	1
2.6.1	L'augmentation de la température fait augmenter la vitesse de la réaction.	0.5
2.6.2	$[O_2] = \frac{n(O_2)}{V}$. Or $n(O_2)_{t\infty}$ et V sont constants quelque soit la température de l'étude et par conséquent la concentration finale de O_2 ne varie pas.	0.5

Deuxième exercice (7 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	L'équation de la réaction entre la méthylamine et l'eau est : $CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + HO^-$	0.5
1.2	Par définition: $\alpha = \frac{n(CH_3NH_2) \text{ transformé}}{n(CH_3NH_2) \text{ initial}} = \frac{n(HO^-) \text{ formé}}{n(CH_3NH_2) \text{ initial}} = \frac{[HO^-]}{C_b} = \frac{10^{pH-14}}{C_b} = \frac{10^{-2,7}}{0,01};$ d'où $\alpha = 10^{-0,7} = 0,2$.	075
1.3	La constante d'acidité de ce couple est : $K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3NH_2]}{[CH_3NH_3^+]} = \frac{10^{-pH} \times C_b (1-\alpha)}{[HO^-]} = 2 \times 10^{-11};$ d'où $pK_a = -\log K_a = -\log 2 \times 10^{-11} = 10,7$.	0.75
2.1	À l'équivalence, $n(H_3O^+)$ ajouté = $n(CH_3NH_2)$ apporté dans le bécher $C_a \times V_{aE} = C_b \times V_b$ D'où $V_{aE} = \frac{C_b \times V_b}{C_a} = \frac{0,01 \times 40}{0,02} = 20 \text{ mL.}$	0.75
2.2	À l'équivalence, les espèces présentes sont : $CH_3NH_3^+$, Cl^- et H_2O . Cl^- est une espèce indifférente dans l'eau ; $CH_3NH_3^+$ est un acide faible qui réagit avec l'eau pour rendre le milieu acide.	0.5
2.3	Les points remarquables de cette allure sont : - pH initial = 11,3 ; $V_{aE} = 20 \text{ mL}$ et $pH_E = 6,1$; - $V_{a(1/2 \text{ équivalence})} = 10 \text{ mL}$ et $pH_{(1/2 \text{ équivalence})} = pK_a(CH_3NH_3^+ / CH_3NH_2) = 10,7$ - pH vers lequel tend la courbe est celui de la solution ajoutée = $-\log C_a = 1,7$ L'allure de la courbe sera la suivante :	1.75

I'



3.1	Un mélange équimolaire de l'acide et de sa base conjuguée a un pH égal au pK_a de ce couple ; donc le pH de la solution S_1 est 10,7.	0.5
3.2.1	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$ État initial $2,0 \times 10^{-3}$ mol $1,0 \times 10^{-3}$ mol $2,0 \times 10^{-3}$ mol solvant Solution obtenue $\sim 1,0 \times 10^{-3}$ mol ~ 0 $\sim 3,0 \times 10^{-3}$ mol solvant $\text{pH}(\text{solution}) = pK_a(\text{CH}_3\text{NH}_3^+ / \text{CH}_3\text{NH}_2) + \log \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_2]}{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]}$ $= 10,7 + \log 0,333 = 10,2.$	1
3.2.2	La solution S_1 conserve ses propriétés tampon dans le cas de la question 3.2.1, car la variation de son pH est relativement légère	0.5

Troisième exercice (6 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	L'équation de cette réaction est : $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} - \text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} - \text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ Ou $\text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH} + \text{H}_2\text{O}.$	0,5
1.2	$n(\text{acide salicylique}) \text{ formé} = n(\text{phénol}) \text{ initial} \times \frac{85}{100}$ $m(\text{acide salicylique}) \text{ formé} = 0,85 \times m(\text{phénol}) \times \frac{M(\text{acide salicylique})}{M(\text{phénol})}$ $= 0,85 \times 800 \times \frac{138}{94} = 998,3 \text{ kg.}$	0,5
2.1	L'équation de cette réaction est : $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} - \text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} - \text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ Ou $\text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,5

2.2	Cette réaction est athermique, lente, limitée	0.5																		
2.3.1	Les deux facteurs cinétiques qui interviennent dans cette activité sont : La température et le catalyseur représenté par l'acide sulfurique concentré.	0.5																		
2.3.2	L'excès du méthanol favorise la réaction de formation de l'ester et le rendement de la réaction augmente.	0.5																		
3.1	<p>La formule structurale du composé $C_4H_6O_3$ est :</p> $CH_3 - \overset{\parallel}{C} - O - \overset{\parallel}{C} - CH_3$ <p>Celle du composé $C_9H_8O_4$ est :</p>	0.5																		
3.2		0.5																		
3.3.1	<p>$NaHCO_3$ s'ionise totalement dans l'eau pour donner les ions : Na^+ et HCO_3^-. Les couples placés sur un axe de pK_a :</p> <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td>HO^-</td> <td>14</td> <td>H_2O</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: center;">↑</td> <td></td> </tr> <tr> <td>HCO_3^-</td> <td>6,4</td> <td>CO_2, H_2O</td> </tr> <tr> <td>A_1^-</td> <td>3,5</td> <td>HA_1</td> </tr> <tr> <td>A_2^-</td> <td>3,1</td> <td>HA_2</td> </tr> <tr> <td>H_2O</td> <td>0</td> <td>H_3O^+</td> </tr> </table>	HO^-	14	H_2O	↑			HCO_3^-	6,4	CO_2, H_2O	A_1^-	3,5	HA_1	A_2^-	3,1	HA_2	H_2O	0	H_3O^+	0.5
HO^-	14	H_2O																		
↑																				
HCO_3^-	6,4	CO_2, H_2O																		
A_1^-	3,5	HA_1																		
A_2^-	3,1	HA_2																		
H_2O	0	H_3O^+																		
3.3.2	<p>Les équations des deux réactions responsables du dégagement gazeux :</p> $HA_1 + HCO_3^- \rightleftharpoons A_1^- + CO_{2(g)} + H_2O$ $HA_2 + HCO_3^- \rightleftharpoons A_2^- + CO_{2(g)} + H_2O.$	1																		
3.3.3	<p>Le dégagement gazeux justifie le terme : "effervescente". Comme HCO_3^- est en excès et la solution est saturée par le gaz CO_2 ; le mélange formé par l'acide CO_2 dissous et de sa base conjuguée HCO_3^-, dans la solution finale, justifie le terme "tamponnée"</p>	0.5																		

الاسم:	مسابقة في مادة الكيمياء
الرقم:	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)

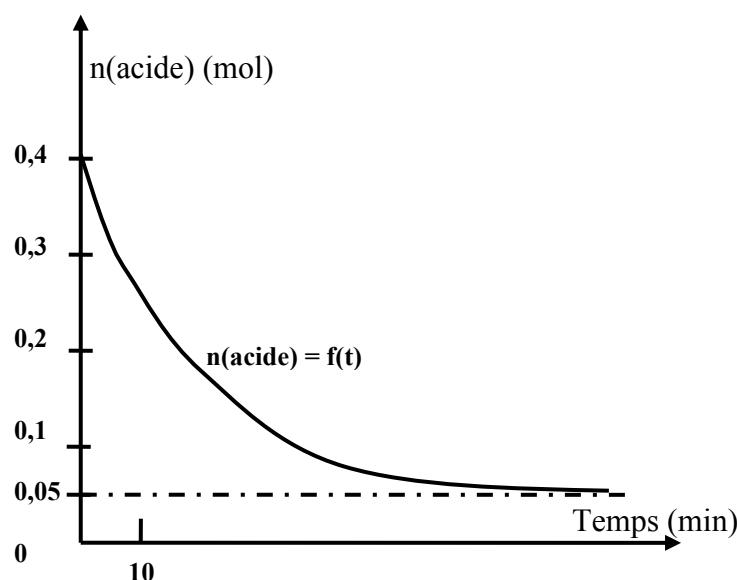
Synthèse d'un ester

L'odeur et la saveur des poires sont dues à l'ester synthétisé à partir de l'acide éthanoïque et du propan-1-ol. On désire synthétiser cet ester de poire et étudier l'effet de certains facteurs sur le progrès de la réaction de cette synthèse.

Donnée : Masse molaire en g.mol⁻¹ : M(acide éthanoïque) = 60 ; M(propan-1-ol) = 60.

1- Détermination de la constante K_c de la réaction de cette synthèse

À une température T₁, on mélange 24 g d'acide éthanoïque, 60 g de propan-1-ol et quelques mL d'acide sulfurique concentré. Une réaction a lieu et l'équilibre est atteint à cette température. La variation du nombre de moles de l'acide éthanoïque est déterminée par une méthode appropriée. La courbe n(acide) = f(t) est représentée par le graphique suivant :



- 1.1- Écrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de la réaction de synthèse de l'ester de poire et donner le nom systématique de cet ester.
- 1.2- Préciser l'effet de l'acide sulfurique sur la vitesse de la réaction d'une part et sur son rendement d'autre part.
- 1.3- Déterminer la valeur de K_c à T₁ pour cette réaction d'estérification en se basant sur les informations fournies au début de l'exercice et sur le graphe ci-dessus.

2- Effet de quelques facteurs sur le progrès de cette réaction de synthèse

- 2.1- L'expérience ci-dessus est répétée à une température T₂ > T₁ jusqu'à ce que l'équilibre soit établi (**en utilisant les mêmes quantités initiales des réactifs**). Recopier le graphe ci-dessus sur la feuille de réponses. Sur le même graphe, tracer, en justifiant, l'allure de la nouvelle courbe n(acide) = g(t) à T₂.

2.2- La même expérience est répétée en remplaçant l'acide éthanoïque par son anhydride acide.

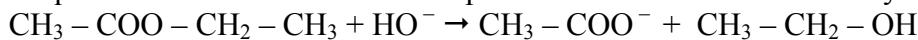
2.2.1-Écrire la formule semi-développée de l'anhydride acide.

2.2.2-Donner deux avantages de remplacer l'acide par son anhydride.

2.2.3-L'utilisation de l'anhydride acide exige l'utilisation d'une verrerie sèche. Pourquoi cette précaution devrait-elle être prise ?

Deuxième exercice (7 points) **Saponification de l'éthanoate d'éthyle**

On considère l'équation de la réaction lente de saponification de l'éthanoate d'éthyle :



À l'instant $t = 0$, on maintient à 25 °C des bêchers identiques, contenant chacun un volume $V = 10 \text{ mL}$ d'un mélange équimolaire d'éthanoate d'éthyle et d'hydroxyde de sodium. À des différentes dates, on dose les ions HO^- restants dans chaque bêcher par une solution S d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_S = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence d'un indicateur coloré convenable. On note x (en mL) le volume d'acide ajouté pour atteindre l'équivalence dans chaque bêcher.

Donnée :

- L'éthanoate d'éthyle et l'éthanol sont considérés neutres du point de vue acido-basique.
- $\text{pK}_a (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$

1- Étude du dosage

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

1.2- Préciser le caractère acido-basique du milieu dans le bêcher à l'équivalence à $t > 0$.

1.3- Le dosage à $t = 0$ nécessite un volume $x = 50 \text{ mL}$.

Déterminer la concentration initiale en ions HO^- .

2- Suivi cinétique de la formation de l'éthanol

2.1- Montrer que la quantité de matière de l'éthanol (en mol), peut s'exprimer, à l'instant t , par la relation : $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = (50 - x)10^{-5}$. (x est exprimé en mL).

2.2- Donner la valeur de x à $t = 0$ et calculer la valeur qui manque dans le tableau ci-dessous :

$t \text{ (min)}$	0	4	9	14	24	37	53	83	143
$x \text{ (mL)}$		44,1	38,6	33,7	27,9	22,9	18,5	13,6	8,9
$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) (10^{-2} \text{ mmol})$	0	5,9	11,4	16,3	22,1	27,1	31,5	36,4	

2.3- Tracer la courbe $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = f(t)$ dans l'intervalle de temps : [0 - 143 min]. Prendre les échelles suivantes : 1 cm pour 10 min en abscisses et 1 cm pour $4,0 \times 10^{-2} \text{ mmol}$ en ordonnées.

2.4- Déterminer le temps de demi- réaction.

3- Préparation d'une solution tampon

On considère le bêcher où la réaction de saponification est terminée.

3.1- Indiquer les espèces chimiques présentes dans ce bêcher.

3.2- On ajoute un volume $V_S \text{ mL}$ de la solution S d'acide chlorhydrique dans ce bêcher.

3.2.1- Écrire l'équation de la réaction qui a eu lieu. Calculer sa constante K_r .

3.2.2- Déterminer le volume V_S qu'il faut ajouter pour avoir une solution de $\text{pH} = 4,8$.

Troisième exercice (7 points)

L'eau de Javel

L'eau de Javel est une solution aqueuse de chlorure de sodium et d'hypochlorite de sodium. L'ion hypochlorite, $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ est le constituant actif de l'eau de Javel et la base conjuguée de l'acide hypochloreux $\text{HClO}_{(\text{aq})}$.

Donnée :

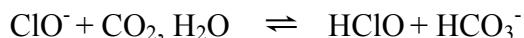
- Cette étude est effectuée à 25°C.
- $pK_a(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-) = 6,4$.
- $pK_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,3$.
- $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$.
- Masse molaire atomique du chlore : $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Le dichlore est un gaz toxique peu soluble dans l'eau.

1- Propriétés acido-basiques de l'eau de Javel

1.1- Écrire l'équation de la réaction acido-basique entre l'ion hypochlorite et l'eau.

1.2- Déterminer le pH de la solution lorsque le degré de transformation de ClO^- dans cette réaction est 0,50.

1.3- Le dioxyde de carbone de l'air réagit avec l'ion hypochlorite selon l'équation suivante :



1.3.1- Déterminer la constante K_r de cette réaction.

1.3.2- Expliquer pourquoi l'eau de Javel est stockée dans des flacons bien bouchés.

2- Eau de Javel : danger !

Le pH d'un échantillon d'eau de Javel est amené à 2,0. Pour cette valeur de pH, une réaction a lieu selon l'équation suivante : $\text{HClO}_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Cl}_2^{(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}$.

2.1- Identifier l'espèce prédominante du couple HClO/ClO^- dans l'eau de Javel de pH = 2.

2.2- Sur l'étiquette d'un détergent contenant de l'acide chlorhydrique, il est indiqué :

"ne pas mélanger avec l'eau de Javel". Justifier cette indication.

3- Le traitement de l'eau de piscine par l'eau de Javel

Dans la plupart des piscines, l'eau de Javel est ajoutée pour détruire les bactéries nuisibles par les ions hypochlorite.

3.1- Pour que la désinfection soit efficace, il faut maintenir le pH de l'eau entre 7,0 et 7,6.

Montrer qu'aucune des deux espèces, ClO^- et HClO , n'est prédominante dans l'eau de piscine dans l'intervalle de pH recommandé.

3.2- Pour que l'eau de piscine ne présente pas de danger, il faut que la concentration en masse de l'élément chlore (sous ses deux formes HClO et ClO^-) soit comprise entre 1 et 2 mg.L^{-1} . La concentration des ions hypochlorite $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ dans l'eau d'une piscine est $2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Vérifier que l'eau de cette piscine a une concentration acceptable de l'élément chlore, sachant que le pH de cette eau est 7,3.

الاسم:
الرقم:مسابقة في مادة الكيمياء
المدة: ساعتان

مشروع معيار التصحيح

Premier exercice (6 points)
Synthèse d'un ester

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	<p>- L'équation est :</p> $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \underset{\substack{\parallel \\ \text{O}}}{\text{C}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ <p>Le nom de l'ester est l'éthanoate de propyle.</p>	1.25
1.2	L'acide sulfurique est un catalyseur, il fait accélérer la réaction (rôle cinétique). Il est sans effet sur le rendement de cette réaction.	0.5
1.3	<p>La constante d'équilibre est donnée par l'expression suivante :</p> $K_c = \frac{[\text{Ester}][\text{Eau}]}{[\text{Acide}][\text{Alcool}]}$ <p>À $t = 0$, $n(\text{acide}) = \frac{m}{M} = \frac{24}{60} = 0,4 \text{ mol}$ et $n(\text{alcool}) = \frac{60}{60} = 1 \text{ mol}$.</p> <p>À l'équilibre, $n(\text{acide})_{\text{restant}} = 0,05 \text{ mol}$ (valeur tirée de la courbe), $n(\text{ester})_{\text{formé}} = n(\text{eau})_{\text{formé}} = 0,4 - 0,05 = 0,35 \text{ mol}$ et $n(\text{alcool})_{\text{restant}} = 1 - 0,35 = 0,65 \text{ mol}$.</p> $K_c = \frac{\frac{0,35}{V} \times \frac{0,35}{V}}{\frac{0,05}{V} \times \frac{0,65}{V}} = 3,77$	1.5
2.1	<p>La courbe :</p> <p>L'élévation de la température fait augmenter la vitesse de la réaction, mais n'affecte pas son rendement puisque cette réaction est athermique. À tout instant t de l'évolution du système n de l'acide restant à T_2 est inférieur que n de l'acide restant à T_1.</p>	1.5
2.2.1	La formule de l'anhydride éthanoïque est :	0.25

	$\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - \underset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_3$	
2.2.2	La réaction sera complète et plus rapide.	0.5
2.2.3	L'anhydride acide est un réactif qui réagit avec de l'eau selon une réaction exothermique et se transforme en acide éthanoïque.	0.5

Deuxième exercice (7 points)
Saponification

Partie de la Q.	Corrigé	Note																				
1.1	L'équation de la réaction de dosage est : $\text{HO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	0.5																				
1.2	Les espèces chimiques à l'équivalence sont : Na^+ , Cl^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ et CH_3COO^- . Les trois premiers sont indifférents du point de vue acido-basique, l'ion CH_3COO^- est une base, elle rend le milieu basique.	1																				
1.3	À l'équivalence les réactifs réagissent totalement : $n_{(\text{acide versé})} = n_{(\text{base dosée})}$ $C_b V_b = C_s V_{sE}$, on tire $C_b = \frac{1,0 \times 10^{-2} \times 50}{10} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.	0.5																				
2.1	$n_{(\text{HO}^- \text{ réagissant})} = n_{(\text{éthanol formé})}$ $n_{(\text{HO}^- \text{ réagissant})} = n_{(\text{HO}^-) \text{ initial}} - n_{(\text{HO}^-)_t} = 10^{-2} \times 50 \times 10^{-3} - 10^{-2} \times x \times 10^{-3}$ $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = (50 - x)10^{-5}$.	0,5																				
2.2	La valeur de x à $t = 0$ est 50 mL et la valeur manquante est : $(50 - 8,9) \times 10^{-2} = 41,1 \times 10^{-2} \text{ mmol}$.	0.5																				
2.3	Tracé de la courbe $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = f(t)$:	1																				
	<table border="1"> <caption>Data points from the graph</caption> <thead> <tr> <th>Temps (min)</th> <th>n(C₂H₅OH) (10⁻² mmol)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>10</td><td>12,5</td></tr> <tr><td>20</td><td>20</td></tr> <tr><td>30</td><td>25</td></tr> <tr><td>40</td><td>28</td></tr> <tr><td>50</td><td>30</td></tr> <tr><td>100</td><td>35</td></tr> <tr><td>150</td><td>38</td></tr> <tr><td>200</td><td>41</td></tr> </tbody> </table>	Temps (min)	n(C ₂ H ₅ OH) (10 ⁻² mmol)	0	0	10	12,5	20	20	30	25	40	28	50	30	100	35	150	38	200	41	
Temps (min)	n(C ₂ H ₅ OH) (10 ⁻² mmol)																					
0	0																					
10	12,5																					
20	20																					
30	25																					
40	28																					
50	30																					
100	35																					
150	38																					
200	41																					
2.4	Le temps de demi-réaction correspond à : $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{\text{final}} / 2 = 0,25 \text{ mmol}$. On détermine graphiquement : $t_{1/2} = 32 \text{ min}$.	0.5																				
3.1	Les espèces chimiques qui se trouvent dans ce bécher, en plus de l'eau, sont : Na^+ , CH_3COO^- et $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.	0.5																				
3.2.1	L'équation de la réaction est :	1																				

	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ $K_r = -10^{4,8-0} = 10^{4,8}$.	
3.2.2	D'après la relation : $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$; on tire $\log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 0$; et $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1$ n_{base} dans le bécher avant l'ajout de l'acide $= 5 \times 10^{-4}$ mol. La réaction étant totale la moitié de la base CH_3COO^- se transforme en acide CH_3COOH . Le nombre de mol H_3O^+ qu'il faut ajouter est : $2,5 \times 10^{-4}$ mol ce qui correspond à un volume $V_s = 25$ mL.	1

Troisième exercice (7 points)

Eau de Javel

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	L'équation de cette réaction est : $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{OH}^-$	0.5
1.2	On a $\text{pH} = \text{pK}_{\text{A}1} + \log \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}$ Pour $\alpha = 0,50$, la moitié de la quantité introduite de ClO^- est transformée en HClO ; on aura : $[\text{ClO}^-] = [\text{HClO}]$, d'où : $\log \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = 0$ et $\text{pH} = \text{pK}_{\text{a}1} = 7,3$.	1.25
1.3.1	$K = \frac{[\text{HClO}] \times [\text{HCO}_3^-]}{[\text{ClO}^-] \times [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]} = 10^{(\text{pK}_{\text{A}1} - \text{pK}_{\text{A}2})}$ soit $K = 10^{(7,3 - 6,4)} = 10^{0,9} = 7,9$	1
1.3.2	L'eau de Javel est stockée dans des flacons bien bouchés pour éviter la réaction entre ClO^- et CO_2 de l'air, ce qui diminue la concentration de son constituant actif.	0.75
2.1	A un $\text{pH} = 2,0$ l'espèce prédominante est l'acide hypochloreux, d'après le diagramme car pH (solution) < $\text{pK}_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) - 1$	0.75
2.2	Car en milieu acide, la réaction de l'acide hypochloreux avec les ions H_3O^+ produit un dégagement de dichlore gazeux très toxique.	0.75
3.1	Comme le pH de l'eau de piscine est comprise entre $\text{pK}_a - 1$ et $\text{pK}_a + 1$; aucune espèce n'est prédominante.	0.75
3.2	On a $[\text{HClO}] = [\text{ClO}^-] = 2 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹ , car $\text{pH} = 7,3 = \text{pK}_a$. Dans 1 L de la solution: La concentration C de l'élément chlore = $[\text{HClO}] + [\text{ClO}^-] = 4 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹ $\text{Cg.L}^{-1} = \text{Cmol.L}^{-1} \times M_{\text{Cl}} = 4 \times 10^{-5} \times 35,5 = 1,42 \times 10^{-3}$ g.L ⁻¹ = 1,42 mg.L ⁻¹ . Donc C de l'élément chlore est compris entre 1 mg.L ⁻¹ et 2 mg.L ⁻¹ . Elle est acceptable.	1,25

الاسم: مسابقة في مادة الكيمياء
الرقم: المدة ساعتان

Cette épreuve est constituée de **trois** exercices. Elle comporte **trois** pages numérotées de **1 à 3**.
L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé.

Traiter les trois exercices suivants:

Premier exercice (6 points) Identification de certains composés organiques

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

1- Identification de l'alcool (A)

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

2- Identification de l'ester (E)

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

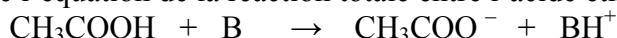
3- Identification de l'amine (B)

Donnée :

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

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

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



- 3.1- Déterminer la concentration de la solution de l'amine (B) en mol.L^{-1} .

- 3.2- Montrer que la formule moléculaire de B est C_2H_7N .

- 3.3- Écrire la formule semi-développée de l'amine secondaire (B) et donner son nom.

- 3.4- On chauffe le mélange obtenu à l'équivalence dans le but d'obtenir un amide.

Écrire la formule semi-développée de cet amide et donner son nom.

Deuxième exercice (7 points)

Décomposition du chlorure de sulfuryle

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



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

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

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

Donnée :

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

1- Étude préliminaire

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

2- Suivi cinétique

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

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

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

Troisième exercice (7 points)

Effet tampon

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

Donnée :

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

1- Étude de la solution (S)

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

1.1- Calculer C_0 pour que le pH de (S) soit égal à 9.

1.2- Le tableau ci-dessous représente trois expériences réalisées avec un volume $V_0 = 50$ mL de la solution (S) :

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

1.2.1- Écrire l'équation de la réaction qui a eu lieu dans l'expérience II.

1.2.2- Déterminer les valeurs du pH qui manquent dans le tableau ci-haut.

2- Étude de la solution (S')

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

2.1- Écrire l'équation de la réaction totale entre (B) et la solution d'acide chlorhydrique.

2.2- Montrer que la valeur de pK_a du couple (BH^+ / B) est 8,1.

2.3- Le tableau ci-dessous représente trois expériences réalisées avec un volume $V_0 = 50$ mL de la solution (S') :

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

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

2.3.2- Déterminer la valeur du pH qui manque dans le tableau.

3- Choix de la solution

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

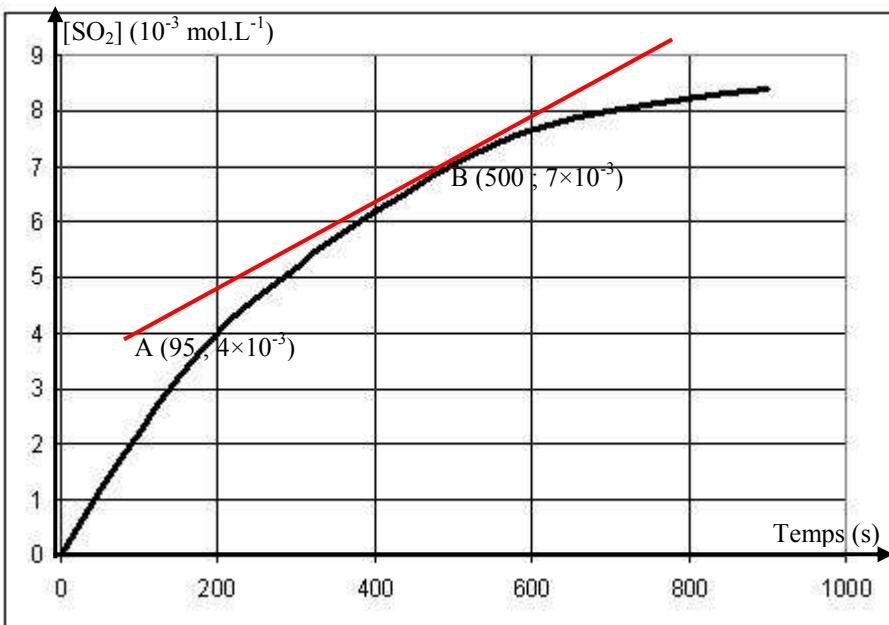
Premier exercice (6 points)

Identification de certains composés organiques

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	Les formules semi-développées des alcools sont : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$; $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$; $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2\text{OH}$ et $\text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{C}}(\text{CH}_3) - \text{CH}_3$	1
1.2	L'oxydation ménagée de A par une solution acidifiée de permanganate de potassium donne un composé (C) carbonylé (test positif avec la 2,4-D.N.P.H.) qui ne réduit pas la liqueur de Fehling montre que (C) est une cétone qui provient de l'oxydation ménagée d'un alcool secondaire qui est le butan-2-ol. La formule de (C) est $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$.	0.75
2.1	Les formules semi-développées des esters ayant la formule moléculaire $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ sont : $\text{H} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ et $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_3$	0.5
2.2.1	L'hydrolyse d'un ester donne un acide et un alcool. L'acide obtenu est l'acide éthanoïque signifie que (E) est l'éthanoate de méthyle.	0.5
2.2.2	L'équation de la réaction est : $\text{CH}_3 - \text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{COOH} + \text{CH}_3 - \text{OH}$	0.5
3.1	D'après l'équation de la réaction, et à l'équivalence : $n(\text{acide éthanoïque}) \text{ dans } 3,4 \text{ mL} = n(\text{B}) \text{ dans } 100 \text{ mL de la solution de B.}$ $n(\text{acide éthanoïque}) = C_b \times V_b$; $\frac{m(\text{acide})}{M(\text{acide})} = \frac{\mu \times V_a}{M} = \frac{1,06 \times 3,4}{60} = C_b \times 100 \times 10^{-3}$ et $C_b = 0,60 \text{ mol.L}^{-1}$.	1
3.2	La masse molaire de (B) est donnée par : $C_b = \frac{m}{M \times V}$ et $M = \frac{m}{C_b \times V} = \frac{27}{0,60 \times 1} = 45 \text{ g.mol}^{-1}$. La formule d'une amine saturée non cyclique est de la forme $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}$ de masse molaire $14n + 17 = 45$ et $n = 2$. La formule de l'amine est donc : $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$.	0.75
3.3	La formule semi-développée de (B) est $\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH}_3$, c'est le N-méthyléthanamine.	0.5
3.4	La formule de l'amide obtenu est : $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{N}} - \text{CH}_3$ C'est le N,N-diméthyléthanamide.	0.5

Deuxième exercice (7 points)
Décomposition du chlorure de sulfuryle

Partie	Corrigé	Note
--------	---------	------

de la Q.												
1.1	D'après l'équation des gaz parfaits : $C_0 = \frac{n_0}{V} = \frac{P_0}{R \times T} = \frac{0,52}{0,082 \times 593} = 10,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.	0.5										
1.2	$\text{SO}_2\text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{SO}_{2(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$ à t = 0 P ₀ 0 0 à t P ₀ - P ₁ P ₁ P ₁ D'après la loi de Dalton, P _t = P ₀ + P ₁ ; d'où P ₁ = [SO ₂] × R × T = P _t - P ₀ . À température donnée, connaissant P _t et P ₀ , on peut déduire [SO ₂]. $[\text{SO}_2] = \frac{P_t - P_0}{RT} = \frac{P_t - P_0}{48,63}$.	1.25										
1.3	À la fin de la réaction P _t = 2 P ₀ ⇒ [SO ₂] = $\frac{P_0}{48,63} = 10,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.	0.5										
2.1	La courbe est :  <table border="1"> <caption>Data points estimated from the graph</caption> <thead> <tr> <th>Temps (s)</th> <th>[SO₂] (10⁻³ mol.L⁻¹)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>95</td><td>4</td></tr> <tr><td>500</td><td>7</td></tr> <tr><td>1000</td><td>8.5</td></tr> </tbody> </table>	Temps (s)	[SO ₂] (10 ⁻³ mol.L ⁻¹)	0	0	95	4	500	7	1000	8.5	1
Temps (s)	[SO ₂] (10 ⁻³ mol.L ⁻¹)											
0	0											
95	4											
500	7											
1000	8.5											
2.2	La vitesse de formation de SO ₂ , v _f (SO ₂) = $\frac{d[\text{SO}_2]}{dt}$. $\frac{d[\text{SO}_2]}{dt}$ est le coefficient directeur de la tangente à la courbe [SO ₂] = f(t) au point d'abscisse 500 s. On choisit sur cette tangente les deux points A et B, tel que : A(95 ; 4 × 10 ⁻³) et B (500 ; 7 × 10 ⁻³). D'où, v _f (SO ₂) = $\frac{(7 - 4) \times 10^{-3}}{500 - 95} = 7,40 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. D'après la stœchiométrie de l'équation de la réaction : v (réaction) = v _f (SO ₂) = 7,40 × 10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹ .s ⁻¹ .	1.25										
2.3	La concentration du réactif, SO ₂ Cl ₂ , est un facteur cinétique. Lorsque cette concentration diminue avec le temps, la vitesse de formation de SO ₂ diminue. Donc, v _f (SO ₂) initiale > 7,40 × 10 ⁻⁶ . On tire: v _f (SO ₂) initiale 3,0 × 10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ .s ⁻¹ .	0.5										

2.4.1	D'après la stoechiométrie de l'équation, $n(\text{SO}_2\text{Cl}_2)_{\text{réagissant}} = n(\text{SO}_2)_{\text{formé}}$; en divisant par le volume de la solution, on peut écrire : $[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0 - [\text{SO}_2\text{Cl}_2]_t = [\text{SO}_2]_t$; $[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_t = [\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0 - [\text{SO}_2]_t = 10,7 \times 10^{-3} - [\text{SO}_2]_t$.	0.5																					
2.4.2	Les deux courbes : <table border="1"> <caption>Data points estimated from the graph</caption> <thead> <tr> <th>Temps (s)</th> <th>[f(t)] (10⁻³ mol.L⁻¹)</th> <th>[g(t)] (10⁻³ mol.L⁻¹)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>10.7</td><td>0</td></tr> <tr><td>200</td><td>8.5</td><td>4.0</td></tr> <tr><td>310</td><td>5.35</td><td>5.35</td></tr> <tr><td>600</td><td>8.0</td><td>2.5</td></tr> <tr><td>800</td><td>8.5</td><td>2.5</td></tr> <tr><td>1000</td><td>8.5</td><td>2.5</td></tr> </tbody> </table>	Temps (s)	[f(t)] (10 ⁻³ mol.L ⁻¹)	[g(t)] (10 ⁻³ mol.L ⁻¹)	0	10.7	0	200	8.5	4.0	310	5.35	5.35	600	8.0	2.5	800	8.5	2.5	1000	8.5	2.5	0.75
Temps (s)	[f(t)] (10 ⁻³ mol.L ⁻¹)	[g(t)] (10 ⁻³ mol.L ⁻¹)																					
0	10.7	0																					
200	8.5	4.0																					
310	5.35	5.35																					
600	8.0	2.5																					
800	8.5	2.5																					
1000	8.5	2.5																					
2.4.3	Le point d'intersection des deux courbes a comme abscisse le temps de demi-réaction, car l'ordonnée de ce point correspond à : $[\text{SO}_2\text{Cl}_2] = [\text{SO}_2] = \frac{[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0}{2} = 5,35 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Le temps de demi-réaction est : $t_{1/2} = 310 \text{ s}$.	0.75																					

Troisième exercice(7 points) Effet tampon

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	Le pH de la solution (S) d'une base forte est donné par la relation : $\text{pH} = 14 + \log C_0$; $\log C_0 = 9 - 14 = -5$ et $C_0 = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.	0.5
1.2.1	L'équation de la réaction entre l'acide chlorhydrique et la base forte est : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	0.5
1.2.2	Dans l'expérience II $n(\text{H}_3\text{O}^+)_0 = 10^{-5} \text{ mol}$. $n(\text{HO}^-)_0 = 10^{-5} \times 0,050 = 5 \times 10^{-7} \text{ mol}$. D'après HO^- est limitant. Après réaction il reste $95 \times 10^{-7} \text{ mol H}_3\text{O}^+$ dans 50 mL de solution, on tire : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 19 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{pH} = 3,72$. Dans l'expérience III, le volume de la solution a doublé par dilution, le nombre de moles du soluté ne varie pas et la concentration de HO^- est divisée par 2, elle devient : $[\text{HO}^-] = 0,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{pH} = 14 + \log 0,5 \times 10^{-5} = 8,7$.	2
2.1	L'équation de la réaction est : $\text{B} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O}$	0.5
2.2	Le pK_a est calculé d'après la relation : $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$. $R(\text{H}_3\text{O}^+) = 2,5 \times 10^{-3} < R(\text{B}) = 22,5 \times 10^{-3}$. $\Rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$ est le réactif limitant.	1

	<p>On a :</p> <p>$n(BH^+) = n(H_3O^+)$ et $n(B) = n(B)_{\text{initial}} - n(H_3O^+)$ et $V = 1 \text{ L}$. D'où :</p> <p>$[BH^+] = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[B] = 22,5 \times 10^{-3} - 2,5 \times 10^{-3} = 20 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.</p> $9 = pK_a + \log \frac{20 \times 10^{-3}}{2,5 \times 10^{-3}}$ d'où $pK_a = 8,1$.	
2.3.1	<p>HO^- réagit avec BH^+ selon l'équation suivante :</p> $\text{HO}^- + BH^+ \rightarrow B + \text{H}_2\text{O}$	0.5
2.3.2	<p>Après la réaction, on a :</p> <p>$n(B) = n(\text{HO}^-)_{\text{ajouté}} + n(B)_{\text{init}} = 1,0 \times 10^{-5} + 20 \times 10^{-3} \times 0,050 = 101 \times 10^{-5} \text{ mol}$.</p> <p>$n(BH^+) = n(BH^+)_{\text{init}} - n(\text{HO}^-)_{\text{ajouté}} =$</p> $2,5 \times 10^{-3} \times 0,050 - 1,0 \times 10^{-5} = 11,5 \times 10^{-5} \text{ mol}$. $\text{pH} = 8,1 + \log \frac{\frac{101 \times 10^{-5}}{V}}{11,5 \times 10^{-5}}$ = 9,04.	1
3	<p>Dans les deux études on a ajouté les mêmes quantités (acide, base et eau) au même volume (50 mL) des solutions (S) et (S')</p> <ul style="list-style-type: none"> - le pH de la solution (S) varie dans les trois premières expériences d'une manière notable. - le pH de la solution (S') varie très peu et reste pratiquement égal à 9 dans les trois dernières expériences. <p>Donc la solution (S') est la solution convenable pour contrôler le pH du milieu réactionnel.</p>	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)
Décomposition de l'eau oxygénée

L'eau oxygénée commerciale est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène. Elle est utilisée pour l'entretien des lentilles de contact, comme désinfectant,...

Le peroxyde d'hydrogène se décompose, à 25° C, suivant une réaction très lente et totale dont l'équation est la suivante : $2 \text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{O}_{2(\text{g})}$

On suppose que le gaz dioxygène est insoluble dans l'eau dans ces conditions.

1- Catalyse de cette réaction

Cette réaction de décomposition peut être accélérée en utilisant comme catalyseur soit un fil de platine, soit une solution de chlorure de fer (III), ($\text{Fe}^{3+} + 3 \text{Cl}^-$).

1.1- Nommer le type de la catalyse réalisée en présence d'un fil de platine.

1.2- Le mécanisme de cette catalyse comporte trois étapes : adsorption, réaction et désorption.

1.2.1- Associer, à chaque étape, l'une des propositions suivantes :

- Les réactifs se transforment en produits.
- Les produits quittent la surface du catalyseur.
- Les réactifs se fixent sur la surface du catalyseur.

1.2.2- Déduire l'importance de la surface de contact entre réactif et catalyseur.

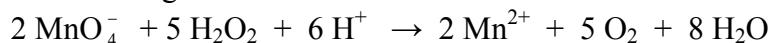
1.3- On considère un bêcher contenant une solution aqueuse d'eau oxygénée en présence du chlorure de fer (III). Indiquer les espèces chimiques présentes dans la solution obtenue à la fin de la réaction de décomposition.

2- Cinétique de la réaction de décomposition de H_2O_2

On dispose de neuf bêchers contenant chacun un volume $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution d'eau oxygénée de concentration C_0 , en présence de quelques gouttes de la solution de chlorure de fer (III).

On dose le peroxyde d'hydrogène restant, dans chacun de ces bêchers à des dates différentes, par une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration $C = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'équation de la réaction de dosage est :



On détermine le volume de la solution de permanganate ajouté dans chaque bêcher pour atteindre l'équivalence. On en déduit la concentration de H_2O_2 , restant dans V_0 , à l'instant t.

Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

t (min)	0	3	6	9	15	21	27	33	39
[H_2O_2] ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)	-	4,2	3,5	2,9	2,0	1,4	1,0	0,70	0,50

- 2.1- Choisir, de la liste suivante, le matériel nécessaire pour réaliser ce dosage :
 pH-mètre et son électrode, support universel, agitateur magnétique et son barreau, éprouvette graduée de 100 mL, fiole jaugée de 100 mL et burette graduée de 50 mL.
- 2.2- Avant de commencer le dosage, on verse de l'eau glacée dans chaque bêcher.
- 2.2.1- Indiquer les deux facteurs cinétiques mis en jeu dans cette opération.
 - 2.2.2- Préciser l'effet de chacun de ces deux facteurs sur la cinétique de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée.
- 2.3- Montrer que la concentration initiale de la solution d'eau oxygénée est $C_0 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, sachant que le volume de la solution de permanganate ajouté pour atteindre l'équivalence à $t = 0$ est $V_E = 20 \text{ mL}$.
- 2.4- Tracer la courbe représentant la variation de la concentration de H_2O_2 en fonction du temps : $[\text{H}_2\text{O}_2] = f(t)$, dans l'intervalle de temps [0 – 39 min]
 Prendre les échelles suivantes : 1 cm pour 3 min en abscisses,
 1 cm pour $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en ordonnées.
- 2.5- Déterminer la vitesse de disparition de H_2O_2 à l'instant $t = 18 \text{ min}$. Déduire la vitesse de la réaction à cet instant.

Deuxième exercice (6 points)

Acides α -aminés et peptides

Les protéines et les peptides entrent dans la constitution des organismes vivants et participent à leur fonctionnement en intervenant dans un grand nombre de réactions biochimiques. Ce sont des macromolécules constituées par association d'acides α -aminés par liaison peptidique.

Donnée :

- Masses molaires en g.mol^{-1} : $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{N}) = 14$; $M(\text{O}) = 16$.

1- Identification d'un acide α -aminé (A)

L'analyse faite sur un acide α -aminé (A) montre que:

- Sa molécule contient un seul atome d'azote.
- Les pourcentages massiques de ses éléments sont :
 $\% \text{ C} = 40,45$; $\% \text{ H} = 7,87$; $\% \text{ N} = 15,72$ et $\% \text{ O} = 35,96$.

1.1- Montrer que la formule moléculaire de l'acide (A) est $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$.

1.2- Écrire sa formule semi-développée et donner son nom systématique.

1.3- Représenter, d'après Cram, les deux énantiomères de l'acide (A).

2- Formation d'un dipeptide

On prépare un dipeptide (D) par une réaction de condensation entre une molécule de l'acide (A) et une molécule d'un acide α -aminé (B) de formule : $\text{H}_2\text{N}-\overset{|}{\text{R}}-\text{CH}-\text{COOH}$



où R est un groupe alkyle.

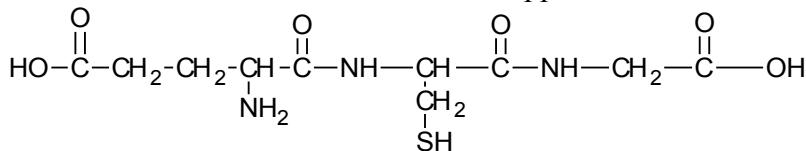
2.1- Montrer que la formule brute de R est C_4H_9 sachant que la masse molaire du dipeptide formé est égale à 202 g.mol^{-1} .

2.2- Écrire la formule semi-développée de l'acide (B) sachant que sa molécule contient deux atomes de carbone asymétriques. Donner son nom systématique.

2.3- Écrire les deux formules semi-développées possibles de (D).

3- Acides α -aminés formant le glutathion

Le glutathion est un tripeptide jouant le rôle de régulateur des réactions d'oxydoréduction dans la cellule animale. Sa formule semi-développée est :



3.1- Donner le nombre des liaisons peptidiques dans une molécule de glutathion.

3.2- Écrire la formule semi-développée d'un acide provenant de l'hydrolyse de ce tripeptide.

Troisième exercice (7 points)

Etude d'un produit ménager

Les indications d'une étiquette du flacon d'un produit ménager ne sont plus lisibles.

Ce produit est l'une des trois solutions aqueuses suivantes: d'hydroxyde de sodium, d'ammoniac ou d'acide acétique.

Dans cet exercice, on veut identifier le soluté de ce produit ménager et déterminer, par suivi pH-métrique, sa concentration.

Données :

- L'étude est réalisée à 25°C.
- L'ammoniac est une base faible.

Couple acide/ base	$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$
pKa	0,0	4,8	9,2	14,0

1- Identification du soluté du produit ménager

La mesure du pH de ce produit donne un $\text{pH} = 10,6$.

- 1.1- Tirer, à partir de cette mesure, la conclusion concernant l'identification du soluté de ce produit ménager.
- 1.2- On dilue dix fois un échantillon de ce produit, on obtient une solution dont la mesure de son pH donne $\text{pH}' = 10,1$. Déduire que ce soluté est l'ammoniac.
- 1.3- Ecrire l'équation de la réaction entre l'ammoniac et l'eau.

2- Dosage du produit ménager

Dans un bêcher de 250 mL, on verse un volume $V_b = 10,0$ mL du produit ménager et on y ajoute de l'eau distillée pour bien immerger l'électrode du pH-mètre.

On réalise un dosage par suivi pH-métrique en ajoutant progressivement, dans le bêcher, une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$.

Le volume d'acide ajouté pour atteindre l'équivalence est $V_{aE} = 12,7$ mL.

- 2.1- Écrire l'équation de la réaction de ce dosage.
- 2.2- Justifier l'utilisation de cette réaction rapide comme réaction de dosage.
- 2.3- Déterminer la concentration en ammoniac, de ce produit ménager.
- 2.4- On propose, pour ce suivi pH-métrique et ses résultats, cinq affirmations.

Dans le cas où l'affirmation est vraie, la justifier.

Dans le cas où l'affirmation est fausse, préciser la bonne réponse.

2.4.1- La solution d'acide chlorhydrique est ajoutée progressivement à l'aide d'une éprouvette graduée de 25 mL.

2.4.2- Le pH de la solution dans le bécher, juste avant l'ajout de l'acide, est égal à 10,6.

2.4.3- Le milieu obtenu à l'équivalence est acide.

2.4.4- Le pH du mélange obtenu pour un grand ajout de la solution acide tend vers zéro.

2.4.5- Le pK_a du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ est donné par la relation suivante :

$$pK_a = \text{pH} - \log \frac{V_{aE} - V_a}{V_a};$$

où V_a est le volume de l'acide ajouté avant l'équivalence et pH est le pH du mélange obtenu lors de cet ajout.

الاسم:
الرقم:مسابقة في مادة الكيمياء
المدة ساعتان

مشروع معيار التصحيح

Premier exercice (7 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	La catalyse réalisée par un fil de platine est une catalyse hétérogène.	0.25
1.2.1	Adsorption : les réactifs se fixent sur la surface du catalyseur. Réaction : les réactifs se transforment en produits. Désorption : les produits quittent la surface du catalyseur .	0.75
1.2.2	Tant que la surface de contact : réactif-catalyseur, est plus grande, tant que la vitesse de la réaction est plus grande.	0.5
1.3	Les espèces présentes à la fin de la décomposition sont : H_2O , Fe^{3+} et Cl^-	0.75
2.1	Le matériel nécessaire est : burette graduée de 50 mL, support universel et agitateur magnétique et son barreau.	0.75
2.2.1	Les deux facteurs cinétiques mis en jeu dans cette opération sont : température du milieu réactionnel et concentration du réactif H_2O_2 .	0.5
2.2.2	Dans cette opération, la température diminue d'une façon brusque et $[H_2O_2]$ diminue. La vitesse de la réaction diminue de telle façon que la réaction sera pratiquement bloquée	0.5
2.3	À l'équivalence : $\frac{n(MnO_4^-) \text{ ajouté}}{2} = \frac{n(H_2O_2) \text{ initial dans le bêcher}}{5}$; c.à.d. $\frac{C \times V_E}{2} = \frac{C_0 \times V_0}{5}$; d'où $C_0 = \frac{5 \times C \times V_E}{2 \times V_0} = \frac{5 \times 0,02 \times 20}{2 \times 20} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.	0.75
2.4	La courbe est : 	1
2.5	Par définition, $v(H_2O_2) = - \frac{d[H_2O_2]}{dt}$. Graphiquement, cette vitesse est l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe au point d'abscisse 18 min. On choisit sur cette tangente les deux points A et B tel que :	1.25

<p>A (0 ; $3,5 \times 10^{-2}$ mol.L$^{-1}$) et B (18 min ; $1,65 \times 10^{-2}$ mol.L$^{-1}$). D'où $v(H_2O_2) = - \frac{0,035 - 0,0165}{0 - 18} = 1,03 \times 10^{-3}$ mol.L$^{-1}.\text{min}^{-1}$. La vitesse de la réaction au même instant est : $v_r = \frac{1}{2} v(H_2O_2) = \frac{1,03 \times 10^{-3}}{2} = 0,515 \times 10^{-3}$ mol.L$^{-1}.\text{min}^{-1}$.</p>

Deuxième exercice (6 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	<p>A ne contient que les éléments : C, H, O et N car la somme de leurs pourcentages massiques est égal à 100.</p> <p>La formule de A sera $C_xH_yO_zN$.</p> <p>La loi des proportions définites permet d'écrire :</p> $\frac{12x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{16z}{\%O} = \frac{14}{\%N} ; \text{ c.à.d. } \frac{12x}{40,45} = \frac{y}{7,87} = \frac{16z}{35,96} = \frac{14}{15,72} .$ <p>D'où $x = 3$; $y = 7$ et $z = 2$ et la formule moléculaire de A est alors $C_3H_7O_2N$</p>	1
1.2	<p>Puisque A est un acide α-aminé sa formule semi-développée est alors :</p> $CH_3 - CH - COOH ; \text{ c'est l'acide 2-aminopropanoïque}$ <p style="text-align: center;">$\begin{array}{c} \\ NH_2 \end{array}$</p>	0.75
1.3	<p>Les deux énantiomères de A sont :</p>	0.75
2.1	$M(B) = M(D) + M(H_2O) - M(A) = 202 + 18 - 89 = 131 \text{ g.mol}^{-1}$ Or $M(B) = M(R) + 74$ avec R : C_nH_{2n+1} . D'où $14n = 56$ et $n = 4$. La formule de R est C_4H_9 .	1
2.2	<p>La formule de B ayant deux atomes de carbone asymétrique est :</p> $C_2H_5 - CH - CH - COOH ; \text{ c'est l'acide 2-amino-3-méthylpentanoïque.}$ <p style="text-align: center;">$\begin{array}{c} & \\ CH_3 & NH_2 \end{array}$</p>	0.75
2.3	<p>Les deux formules semi-développées possibles sont :</p> $NH_2 - CH - C(=O) - NH - CH(C_2H_5) - COOH$ $NH_2 - CH(C_2H_5) - C(=O) - NH - CH - COOH$	1
3.1	Il y a deux liaisons peptidiques dans ce tripeptide.	0,25

3.2	Un de ces acides a comme formule : $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	0.5
-----	---	-----

Troisième exercice (7 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	pH = 10,6 > 7 : milieu basique, c.à.d que le soluté n'est pas l'acide éthanoïque ; il est soit l'hydroxyde de sodium soit l'ammoniac.	0.5
1.2	Comme le pH de la solution a diminué de moins d'une unité; le soluté n'est pas une base forte, il est une base faible qui n'est que l'ammoniac.	0.5
1.3	L'équation de cette réaction est : $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$	0.5
2.1	L'équation de la réaction de dosage : $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}.$	0.5
2.2	Constante de cette réaction : $K_f = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_a(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3)} = 10^{9,2} > 10^4$; cette réaction rapide est totale. Elle peut être utilisée comme réaction de dosage.	0.75
2.3	n (H_3O^+) ajouté à l'équivalence = n (NH_3) apporté dans le volume V_b $C_a \cdot V_{aE} = C_b \cdot V_b$ La concentration de ce produit en ammoniac est : $C_b = \frac{C_a \times V_{aE}}{V_b} = \frac{0,01 \times 12,7}{10} = 1,27 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$	1
2.4.1	Cette affirmation est fausse ; on ajoute la solution d'acide avec une burette graduée.	0.5
2.4.2	Cette affirmation est fausse ; le pH initial est inférieur à 10,6, car on a dilué la solution d'ammoniac.	0.5
2.4.3	Cette affirmation est vraie ; le milieu à l'équivalence est acide, car les espèces présentes sont : Cl^- (ion indifférent), H_2O et NH_4^+ qui rend le milieu acide par sa réaction avec l'eau.	0.5
2.4.4	Cette affirmation est fausse ; pour un grand ajout d'acide le pH du mélange tend vers le pH de la solution ajoutée. Ce pH est égal à : $-\log C_a = -\log 0,01 = 2,0$.	0.75
2.4.5	Cette affirmation est vraie ; avant l'équivalence, <ul style="list-style-type: none"> - H_3O^+ est le réactif limitant. - on a un mélange de NH_3 et NH_4^+ - $[\text{NH}_3] = \frac{C_b \times V_b - C_a \times V_a}{V_a + V_b} = \frac{C_a \times V_{aE} - C_a \times V_a}{V_a + V_b}$ et $[\text{NH}_4^+] = \frac{C_a \times V_a}{V_a + V_b}$ $\text{pK}_a = \text{pH} - \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \text{pH} - \log \frac{V_{aE} - V_a}{V_a}.$	1

الدورة الإستثنائية للعام 2011	امتحانات الشهادة الثانوية العامة الفرع : علوم الحياة	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.

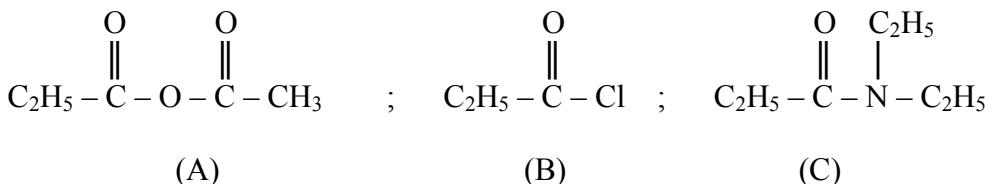
Le but de cet exercice est de reconnaître quelques dérivés d'acides, leurs actions et leurs préparations.

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 :



- 1.1- Donner les noms systématiques de (A), de (B) et de (C).
- 1.2- Ecrire l'équation de l'une des réactions de préparation de (C), 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 (F).

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 chauffe un mélange de (B) et un monoalcool saturé non cyclique (D) en présence d'un catalyseur convenable. A la fin de la réaction, on obtient un ester (E) de masse molaire $M = 130 \text{ g.mol}^{-1}$.

- 3.1- Déterminer la formule moléculaire de l'ester (E).
- 3.2- Déduire que la formule moléculaire de l'alcool (D) est $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$.
- 3.3- Ecrire les formules semi-développées possibles de l'alcool (D).
- 3.4- Nommer cet alcool sachant que sa molécule contient un carbone asymétrique.
- 3.5- Identifier l'ester (E).

Deuxième exercice (7 points)

Décomposition du chlorure de benzène diazonium

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



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

Données :

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

1- Étude préliminaire

- 1.1- Déterminer le volume de diazote formé au bout d'un temps infini.
- 1.2- Montrer, qu'à chaque instant, la concentration $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}]_t$ du chlorure de benzène diazonium en fonction de $V(\text{N}_2)$, est donnée par la relation :

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

2- Suivi cinétique de cette décomposition

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

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

- 2.1- Tracer la courbe $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}]_t = f(t)$ 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 $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Préciser le facteur cinétique responsable de sa variation entre t et $t_{1/2}$.

Troisième exercice (7 points)

Solution commerciale pour diminuer le pH d'un aquarium

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

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

Données :

- Cette étude est réalisée à $T = 25^\circ\text{C}$.
- $K_a(\text{CO}_{2(\text{aq})}, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_{3(\text{aq})}^-) = 4 \times 10^{-7}$.

1- Détermination de la concentration de la solution commerciale

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

Pour déterminer C_0 , on procède de la façon suivante :

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

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

1.1- Décrire, en précisant le matériel utilisé, le mode opératoire à suivre pour préparer 1 L de la solution S_a à partir de la solution commerciale.

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

1.3- Préciser, à partir des espèces présentes, le pH du milieu obtenu à l'équivalence.

1.4- Déterminer la concentration de la solution diluée S_a .

1.5- Déduire que la concentration de la solution commerciale est $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

2- Diminution du pH dans un aquarium

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

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

2.1- En supposant que c'est une simple dilution des ions H_3O^+ , montrer que le pH final de l'eau de l'aquarium sera égal à 3,3.

2.2- En fait, l'eau utilisée dans l'aquarium est très calcaire ; elle contient des ions

hydrogénocarbonate (HCO_3^-). Les ions H_3O^+ introduits dans l'aquarium vont réagir avec ces ions selon l'équation suivante : $\text{HCO}_{3(\text{aq})}^- + \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{aq})}, \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

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)

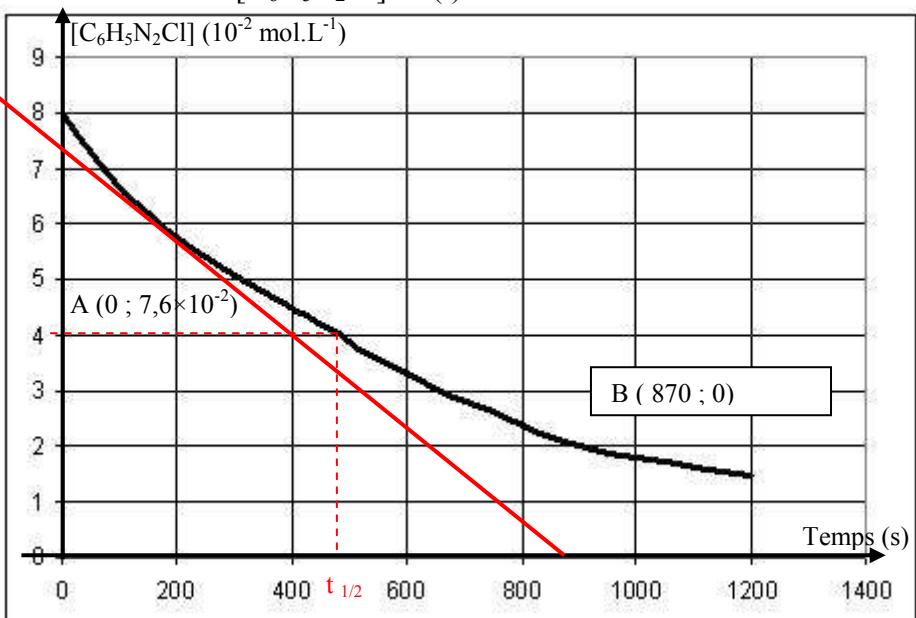
Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	- Le nom de (A) : anhydride éthanoïque propanoïque Le nom de (B) : chlorure de propanoyle	0.5
1.2	L'équation de la réaction est : $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{COOH} + \text{SOCl}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 - \text{COCl} + \text{HCl} + \text{SO}_2$	0.5
2.1	la formule du composé (C) est NaCl.	0.25
2.2	<p>$n(\text{B}) \text{ réagissant} = n(\text{A}) \text{ formé} = \frac{m(\text{A}) \text{ formé}}{M(\text{A})} = \frac{6,9}{116} = 0,06 \text{ mol.}$</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 = $\frac{n(\text{B}) \text{ réagissant}}{n(\text{B}) \text{ initial}} \times 100 = \frac{0,06}{0,08} \times 100 = 75 \%$</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 : $n(\text{ester}) \text{ formé} = n(\text{B}) \text{ initial} = 0,05 \text{ mol.}$</p> <p>Par conséquent, $M(\text{Ester}) = \frac{m(\text{E})}{n(\text{E})} = \frac{5,8}{0,05} = 116 \text{ g. mol}^{-1}$</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 $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{OH}$</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 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$.</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) : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$, propan-1-ol.</p> <p>Composé (M) : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$; propanal</p> <p>Composé (E) : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$; 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	$n(B) \text{ réagissant} = n(A) \text{ formé} = \frac{m(A) \text{ formé}}{M(A)} = \frac{6,9}{116} = 0,06 \text{ mol.}$ $n(B) \text{ initial} = \frac{m(B) \text{ initial}}{M(B)} = \frac{\text{Volume}(B) \times \rho(B)}{M} = \frac{7 \times 1.065}{92,5}$ $= \frac{7,455}{92,5} = 0,08 \text{ mol.}$. % 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 : $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$; $CH_3 - CH_2 - CHO - CH_3$ $CH_3 - CH - CH_2OH$; $CH_3 - C - (CH_3)_2$ $\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array} \qquad \qquad \qquad \begin{array}{c} \\ OH \end{array}$	1
3.4	Le nom de cet alcool est : butan-2-ol.	0.25
3.5	L'ester (E) est : $CH_3 - CH_2 - C = O - CH - CH_2 - CH_3$; $\begin{array}{c} \\ O \end{array} \qquad \qquad \begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}$ 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

1.2	L'équation de la réaction entre un acide et une base forts est : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	0.5
1.3	les espèces présentes à l'équivalence sont : Na^+ , Cl^- et H_2O . Na^+ et Cl^- sont des ions indifférents. Le pH à l'équivalence sera celui de l'eau pure à 25°C ; $\text{pH} = 7$.	1
1.4	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 $C_a = \frac{4 \times 10^{-2} \times 25}{20} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.	1
1.5	La solution S_a est obtenue par dilution 50 fois la solution commerciale S , on tire que $C = 50 C_a = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$.	0.5
2.1	En négligeant la variation du volume on tire : $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{initial}}}{v(\text{solution})} = \frac{20 \times 2,5 \times 10^{-3}}{100} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 5,0 \times 10^{-4} = 3,3$.	0.75
2.2.1	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.	1.25
2.2.2	En fait, $n(\text{H}_3\text{O}^+)$ introduit dans l'aquarium n'est pas conservé. Les ions H_3O^+ 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).	0.5

دورة العام 2012 الإستثنائية	امتحانات الشهادة الثانوية العامة الفرع : علوم الحياة	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 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	$\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$
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 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 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)

Création de fonctions ester et amide

On dispose des composés organiques ayant les formules semi-développées suivantes :

Composé	A	B	C
Formule semi-développée	$\text{CH}_3 - \text{CO}_2\text{H}$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{OH}$	$\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$

Dans cet exercice, on va étudier quelques réactions chimiques mettant en jeu ces composés organiques.

- 1- Donner les noms systématiques des composés A, B et C.
- 2- Choisir de ces composés celui qui est chiral. Justifier.
- 3- On chauffe un mélange de 0,2 mol de A et un excès du composé B. Après un certain temps, on arrête le chauffage et on dose la quantité d'acide restant dans le mélange ; on trouve qu'elle est égale à 0,08 mol.
 - 3.1- Ecrire l'équation de la réaction entre A et B. Nommer le produit organique obtenu.
 - 3.2- Déterminer le pourcentage d'estérification du composé A dans cette réaction.
- 4- On introduit dans un bêcher un mélange équimolaire du composé A et d'ammoniac NH_3 . Il se forme un composé ionique D.
A haute température, le composé D se décompose pour donner un amide.
 - 4.1- Ecrire l'équation de formation du composé D. Nommer ce composé.
 - 4.2- Vérifier si cette réaction est une réaction acido-basique.
 - 4.3- Identifier l'amide formé lors de la décomposition de D.
- 5- Dans des conditions appropriées, on fait réagir tout groupe carboxyle avec tout groupe amine dans un mélange contenant le composé C et l'acide α -aminé de formule : $\text{CH}_3 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{CO}_2\text{H}$.
 - 5.1- Donner le nombre de différents dipeptides obtenus dans cette réaction (sans tenir compte des énantiomères).
 - 5.2- Ecrire la formule semi-développée de l'un de ces dipeptides et encadrer sa liaison peptidique.

Troisième exercice (7 points)

Oxydation de l'acide oxalique

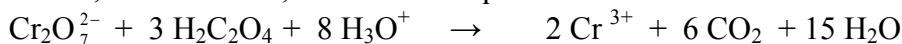
Dans le but de réaliser deux suivis cinétiques, on dispose des solutions suivantes :

- solution S_1 d'acide oxalique $H_2C_2O_4$ de concentration $C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$
- solution S_2 de bichromate de potassium $(2K^+ + Cr_2O_7^{2-})$
- solution S_3 de permanganate de potassium $(K^+ + MnO_4^-)$ de concentration $C_3 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- 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 Cr^{3+} formés.

Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

t (s)	10	20	40	60	100	140	180	240	300
$[Cr^{3+}] (10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$	1,2	2,2	4,0	5,5	7,5	9,1	10,3	11,5	12,2

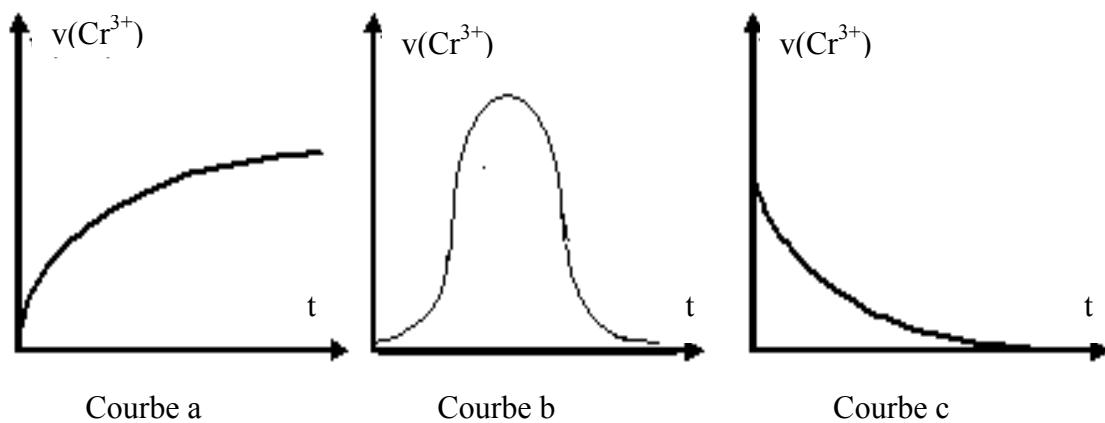
- 1.1- Tracer la courbe représentant la variation de la concentration des ions Cr^{3+} en fonction du temps, $[Cr^{3+}] = f(t)$ dans l'intervalle de temps : $[0 - 300 \text{ s}]$.

Prendre les échelles suivantes : 1cm pour 20 s en abscisses et 1cm pour $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en ordonnées.

- 1.2- Déterminer la vitesse de formation des ions Cr^{3+} à $t = 100 \text{ s}$. Déduire la vitesse de la réaction à cet instant.

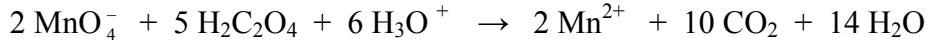
- 1.3- L'une des trois courbes données ci-après représente la variation de la vitesse de formation des ions Cr^{3+} en fonction du temps, $v(Cr^{3+}) = g(t)$.

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 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 (NH_3) a un caractère basique car sa dissolution dans l'eau conduit à un milieu dont le pH = 10,6 > 7.	0.5
1.2	L'équation de sa réaction avec l'eau est : $\text{NH}_3 \text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{NH}_{4(aq)}^+ + \text{HO}_{(aq)}^-$	0.5
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 : $\frac{10^{-14}}{10^{-9,2}} = 10^{-4,8}$ $K_R = 1,58 \times 10^{-5}$.	0.75
1.4	- Cherchons C_b : $10^{-4,8} = \frac{[\text{HO}^-]^2}{C_b - [\text{HO}^-]} = \frac{(10^{-3,4})^2}{C_b - 10^{-3,4}}$ $C_b = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$.	0.5
1.5	Le coefficient de dissociation α est donné par : $\alpha = \frac{n(\text{NH}_3) \text{ dissocié}}{n(\text{NH}_3) \text{ apporté}} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{C_b} = \frac{[\text{HO}^-]}{C_b} = \frac{10^{pH-14}}{C} = \frac{1,0 \times 10^{-3,4}}{1,0 \times 10^{-2}}$. $\alpha = 10^{-1,4} = 0,04$.	0.75
1.6	Le volume du gaz ammoniac : $V = n \times V_m = C_b \times V_{(S)} \times V_m = 0,01 \times 1 \times 24 = 0,24 \text{ L}$.	0.5
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 : $\text{NH}_3 \text{(aq)} + \text{NH}_{4(aq)}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_{4(aq)}^+ + \text{NH}_3 \text{(aq)}$	0.5
2.2	Les quantités initiales de NH_3 et 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 $V_1 = 55 \text{ mL}$.	1
2.3.1	L'équation de la réaction est : $\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+ + \text{NH}_3 \text{(aq)} \rightarrow \text{NH}_{4(aq)}^+ + \text{H}_2\text{O(l)}$	0.5

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;">5.10^{-4}</td><td style="width: 25%; text-align: center;">$5,5.10^{-4}$</td><td style="width: 25%; text-align: center;">$8,7.10^{-4}$</td><td style="width: 25%;">solvant</td></tr> <tr> <td>Solution résultante</td><td style="text-align: center;">-</td><td style="text-align: center;">5.10^{-5}</td><td style="text-align: center;">$13,7.10^{-4}$</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 $\text{CH}_3 - \underset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\underset{ }{\text{C}}} - \text{NH}_2$; 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 Cr³⁺ 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). A straight line tangent to the curve is drawn at the point A(0, 3.2). Another straight line is drawn through the points A(0, 3.2) and B(200, 12.0).</p>		1
1.2	<p>Par définition : $v(Cr^{3+}) = \frac{d[Cr^{3+}]}{dt}$ à $t = 100 \text{ s}$.</p> <p>Graphiquement, cette vitesse représente la pente de la tangente à la courbe $[Cr^{3+}] = f(t)$ au point d'abscisse $t = 100 \text{ s}$.</p> <p>On considère sur cette tangente deux points A et B dont les coordonnées sont les suivantes : A (0 ; $3,2 \times 10^{-3}$) et B (200 ; $12,0 \times 10^{-3}$).</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 $v(Cr^{3+})$ est maximale à $t = 0$, 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. MnO_4^- 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 V_3 tel que : $\frac{n(MnO_4^-) \text{ ajouté}}{2} = \frac{n(H_2C_2O_4) \text{ initial}}{5}$ ou $\frac{C_3 \times V_3}{2} = \frac{C_1 \times V_1}{5}$;</p> <p>D'où $V_3 = \frac{2 \times C_1 \times V_1}{5 \times C_3} = \frac{2 \times 0,1 \times 10}{5 \times 0,02} = 20 \text{ mL}$.</p>		1.25
2.3.1	<p>Dans chaque ajout, $n(MnO_4^-)$ 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 ($C_nH_{2n+1}Cl$) formé;</p> $\frac{\mu \times V}{M(A)} = \frac{m(RCl)}{M(RCl)} .$ <p>Avec : $M(A) = 14n + 18 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(RCl) = 14n + 36,5 \text{ g.mol}^{-1}$; $\mu = 0,81 \text{ g.mL}^{-1}$; $V = 9,1 \text{ mL}$ et $m(RCl) = 9,2 \text{ g}$. On tire $n = 4$, la formule moléculaire de A est C_4H_9OH ($C_4H_{10}O$)</p>	1
2.2	Les formules semi-développées possibles de A sont : $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$; $CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_3$ 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 الكيمياء
المدة ساعتان

السبت 29 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 (7 points)
Identification de composés organiques

Dans cet exercice, on va identifier deux composés organiques : un liquide (A) de formule brute C_2H_xO et une monoamine primaire saturée non cyclique (B), dans le but d'étudier leur action sur l'acide éthanoïque.

1- Identification du composé (A)

- 1.1- Ecrire les formules semi-développées possibles des composés de formule brute C_2H_xO .
- 1.2- Dans le but d'identifier (A), on réalise les deux activités expérimentales suivantes :

N° de l'activité	Activité expérimentale	Résultat
1	On ajoute au composé (A) un excès d'une solution de permanganate de potassium en milieu acide.	On obtient un composé organique (C) qui, dissous dans l'eau, donne une solution de pH nettement inférieur à 7.
2	On chauffe légèrement un mélange de (A) et de chlorure de thionyle	Un mélange gazeux se dégage et il y a formation d'un composé organique chloré.

Considérer chacun de ces deux résultats et préciser s'il permet d'identifier le composé organique (A).

2- Identification du composé (B)

Donnée :

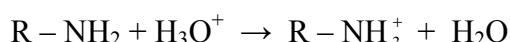
Masse molaire en $g \cdot mol^{-1}$: $M(H) = 1$; $M(C) = 12$ et $M(N) = 14$.

On dissout une masse $m = 3,70$ g de l'amine (B) dans de l'eau distillée de façon à obtenir 500 mL d'une solution (S).

On dose un volume $V_1 = 20,0$ mL de cette solution par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_2 = 0,20 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, en présence d'un indicateur coloré convenable.

Le virage de cet indicateur se produit quand on a versé un volume $V_E = 10,2$ mL d'acide.

L'équation de la réaction de dosage est :



- 2.1- Déterminer la concentration molaire C_1 de la solution (S).

- 2.2- Déduire la masse molaire de l'amine (B).

- 2.3- Montrer que sa formule brute est $C_4H_{11}N$.

- 2.4- Ecrire les formules semi-développées possibles de (B).

- 2.5- Identifier (B) sachant que sa chaîne carbonée est linéaire (non ramifiée) et ne possède pas de carbone asymétrique.

3- Action de l'acide éthanoïque sur (A) et (B)

On réalise les deux expériences suivantes :

Expérience 1 : On chauffe un mélange d'acide éthanoïque et du composé (A) ; un ester d'odeur fruitée se forme.

Expérience 2 : On chauffe un mélange d'acide éthanoïque et du composé (B) ; un amide se forme.

3.1- Donner deux caractéristiques de la réaction réalisée dans l'expérience 1.

3.2- Identifier l'amide obtenu dans l'expérience 2.

3.3- Ecrire la formule semi-développée d'un composé organique qui peut remplacer l'acide éthanoïque dans les deux expériences 1 et 2. Nommer le.

Deuxième exercice (7 points) Réactions acido-basiques

On numérote quatre flacons et on introduit dans chacun d'eux une solution aqueuse d'une des espèces citées ci-après.

Numéro du flacon	Espèce chimique	
	Nom	Formule
1	Fluorure d'hydrogène	HF
2	méthanoate de sodium	HCOONa
3	Ammoniac	NH ₃
4	Chlorure d'ammonium	NH ₄ Cl

Ces solutions ont toutes la même concentration molaire C.

Données :

Couple Acide / base	NH ₄ ⁺ / NH ₃	HF / F ⁻	HCOOH / HCOO ⁻
pK _a	9,2	3,2	3,8

• Le méthanoate de sodium et le chlorure d'ammonium sont deux composés ioniques très solubles dans l'eau.

1- Classer les quatre solutions, données ci-haut, en solutions acides et basiques.

2- Préparation de la solution du flacon 3

La solution du flacon 3 (de concentration C) a été préparée à partir d'une solution commerciale d'ammoniac dont l'étiquette porte les indications suivantes :

Pourcentage en masse = 25% ; masse volumique: $\mu = 0,91 \text{ g.mL}^{-1}$; $M(\text{NH}_3) = 17 \text{ g.mol}^{-1}$.

On prélève de cette solution commerciale un volume $V_0 = 1,5 \text{ mL}$ et on lui ajoute de l'eau distillée de façon à obtenir une solution de volume $V = 2,0 \text{ L}$.

2.1- Déterminer la concentration molaire C_0 de la solution commerciale.

2.2- Montrer que la concentration C est égale à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

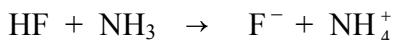
- 2.3- Choisir de la verrerie suivante celle qui est indispensable à la préparation de la solution du flacon 3 :
 Pipette jaugée de 2 mL, éprouvette graduée de 2 mL, pipette graduée de 2 mL, éprouvette graduée de 2 L et fiole jaugée de 2 L.

3- Etude de la solution du flacon 1

- 3.1- Ecrire l'équation de la réaction entre HF et l'eau.
 3.2- Déterminer le coefficient d'ionisation de HF dans la solution du flacon 1.
 (On néglige $[F^-]$ devant la concentration C).

4- Mélange de deux solutions

On mélange un volume $V_1 = 40$ mL de la solution du flacon 1 (solution de HF) et un volume $V_2 = 30$ mL de la solution du flacon 3 (solution de NH₃). L'équation de la réaction qui a lieu est la suivante :



- 4.1- Justifier que cette réaction est totale.
 4.2- Préciser le réactif limitant.
 4.3- Déduire le pH du mélange obtenu.

Troisième exercice (6 points) Cinétique de l'oxydation du propan-2-ol

L'oxydation du propan-2-ol par les ions permanganate en milieu acide est lente et totale.
 L'équation de cette réaction est la suivante :

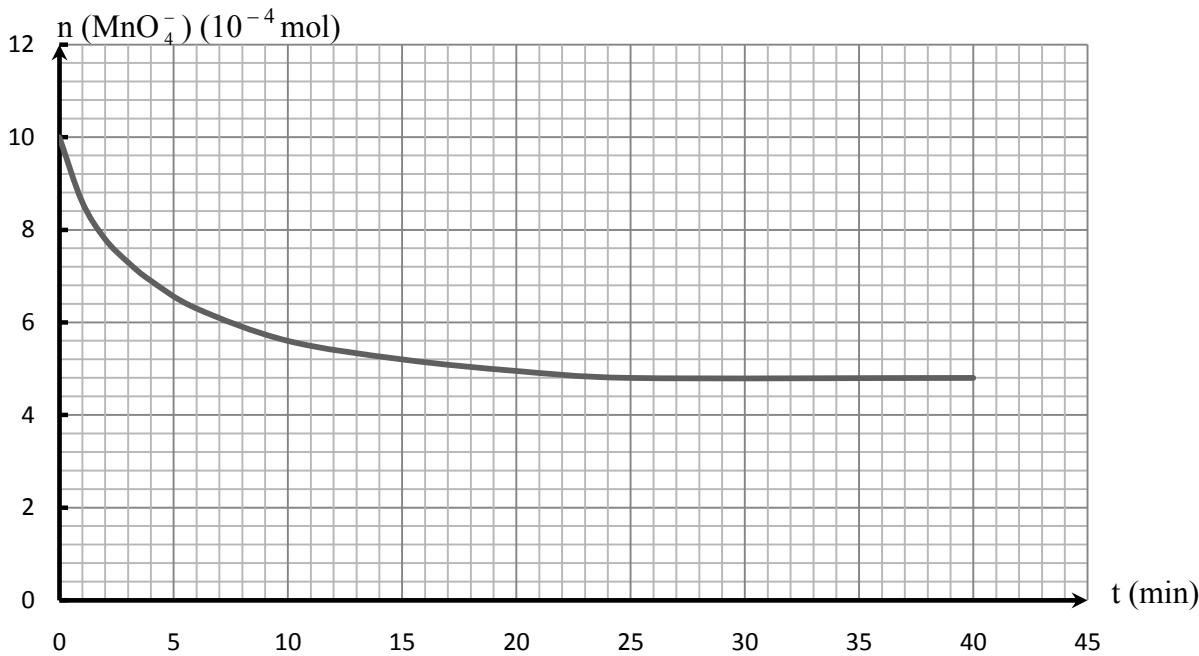


L'étude cinétique de cette transformation est étudiée en dosant les ions permanganate restant, à tout instant t, par une solution de sulfate de fer (II).

Mode opératoire

- On dispose de huit bêchers contenant chacun un volume $V_0 = 10$ mL d'une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration $C_0 = 0,10$ mol.L⁻¹ (excès d'une solution d'acide sulfurique).
- À l'instant $t = 0$, on ajoute 2 gouttes de propan-2-ol au contenu de chaque bêcher qu'on place sous agitation magnétique.
- A un instant $t_1 = 1$ min, on immerge rapidement un de ces bêchers dans un bain d'eau glacée et on dose les ions permanganate restant par une solution de sulfate de fer (II).
- On refait l'opération précédente avec les autres bêchers aux différentes dates indiquées dans le graphe ci-après.

Les différents dosages, déjà réalisés, permettent de tracer la courbe, ci-après, représentant la variation de la quantité restante des ions permanganate en fonction du temps.



1- Identification du composé C₃H₆O

- 1.1- Préciser la famille chimique du composé organique produit dans la réaction 1.
- 1.2- Identifier ce composé organique.

2- Etude préliminaire

- 2.1- À partir de la courbe donnée ci-haut, déduire que le propan-2-ol est le réactif limitant de la réaction 1.
- 2.2- Etablir la relation suivante : $n(C_3H_6O)_t = \frac{5}{2} [1,0 \cdot 10^{-3} - n(MnO_4^-)_t]$.
où $n(C_3H_6O)_t$ est la quantité formée (en mol) de C₃H₆O à t et $n(MnO_4^-)_t$ est la quantité restante (en mol) des ions MnO₄⁻ au même instant t dans chacun des huit bêchers.
- 2.3- Indiquer le but d'immerger chaque bêcher dans un bain d'eau glacée avant de réaliser le dosage.

3- Etude cinétique

- 3.1- Calculer la vitesse moyenne de disparition des ions MnO₄⁻ dans l'intervalle de temps : [0 – 10 min].
- 3.2- Une des valeurs données ci-après représente le temps de demi-réaction de la réaction de l'oxydation du propan-2-ol : t = 25 min, t = 12,5 min et t = 2,5 min.
Choisir la valeur convenable. Justifier.
- 3.3- On reprend le mode opératoire réalisé ci-haut avec une seule modification : on ajoute 4 gouttes de propan-2-ol au contenu de chaque bêcher (sans variation notable du volume V₀).
Vérifier si la quantité restante des ions permanganate à t = 6 min est inférieure, égale ou supérieure à 6,3.10⁻⁴ mol.

أسس تصحيح مسابقة الكيمياء

Premier exercice (7 points)
Identification de composés organiques

Question	Réponse	Note
1.1	les formules semi-développées possibles sont : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$; $\text{CH}_3 - \text{CHO}$ et $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$	0.75
1.2	Premier résultat: Le pH de la solution aqueuse de (C) est inférieur à 7 ; (C) est un acide. (C) provient de l'oxydation ménagée de (A) ; (A) peut être l'éthanol ou l'éthanal. Deuxième résultat : Le produit organique est chloré ; un chlore du chlorure de thionyle remplace un groupe hydroxyle. Donc (A) est l'éthanol de formule $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$.	1
2.1	A l'équivalence : $n(\text{H}_3\text{O}^+)$ versé = $n(\text{R} - \text{NH}_2)$ présent dans V_1 $C_2 \cdot V_E = C_1 \cdot V_1$; $C_1 = \frac{C_2 \cdot V_E}{V_1} = \frac{0,20 \cdot 10,2}{20} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.	0.75
2.2	$M(B) = \frac{m(B) \text{ dissous dans } 500 \text{ mL}}{n(B) \text{ dissous dans } 500 \text{ mL}} = \frac{3,7}{0,10 \cdot 0,5} = 74 \text{ g.mol}^{-1}$.	0.75
2.3	(B) est une monoamime saturée non cyclique ; sa formule générale est $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}$. $M(B) = 14n + 17 = 74$, d'où $n = 4$. donc sa formule brute est $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$.	0.5
2.4	Les formules semi-développées possibles de (B) : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$; $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{CH}_3$; $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	1
2.5	La chaîne linéaire de (B) est non ramifiée et ne contient pas un carbone asymétrique ; (B) est butan-1-amine (de formule $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$).	0.5
3.1	Deux caractéristiques de la réaction réalisée dans l'expérience 1 : lente et limitée	0.5
3.2	La formule de l'amide obtenu est : $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ Son nom est : N-butyléthanamide.	0.75
3.3	Ce composé peut avoir la formule : $\text{CH}_3 - \underset{\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}}{\text{C}} - \text{O} - \underset{\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}}{\text{C}} - \text{CH}_3$ Son nom est l'anhydride éthanoïque	0.5

Deuxième exercice (7 points)

Question	Réponse	Note															
1	Les solutions acides : solution de HF et solution de chlorure d'ammonium. Les solutions basiques : solution de méthanoate de sodium et solution d'ammoniac	1															
2.1	<p>La concentration C_o de la solution commerciale est : $C_o = \frac{n(NH_3) \text{ apporté}}{V(\text{solution})}$;</p> <p>D'après :</p> $\% \text{ en masse} = \frac{m(NH_3) \text{ apporté}}{m(\text{solution})} \times 100 = 25 \text{ et } \mu (\text{solution}) = \frac{m(\text{solution})}{V(\text{solution})} = 0,91 \text{ g/mL}$ <p>et $M(NH_3) = \frac{m(NH_3)}{n(NH_3)} = 17 \text{ g.mol}^{-1}$; on peut déduire la relation :</p> $C_o = \frac{\% \text{ en masse} \times \mu(\text{solution}) \times 10}{M(NH_3)} = 13,4 \text{ mol.L}^{-1}$.	1.25															
2.2	Dans une dilution, n (soluté) apporté ne change pas. $C_o \cdot V_o = C \cdot V ; C = \frac{C_o \cdot V_o}{V} = \frac{13,4 \cdot 1,5}{2000} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.	0.75															
2.3	On choisit la pipette graduée de 2 mL pour prélever le volume V_o et la fiole jaugée de 2 L pour préparer le volume V .	0.5															
3.1	L'équation de la réaction entre HF et l'eau est : $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	0.5															
3.2	<p>Par définition : $\alpha = \frac{n(\text{HF}) \text{ ionisé}}{n(\text{HF}) \text{ initial}} = \dots = \frac{[\text{F}^-]}{C}$</p> <p style="text-align: center;">$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}_3\text{O}^+$</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Etat initial</td> <td style="width: 33%; text-align: center;">C</td> <td style="width: 33%; text-align: center;">solvant</td> <td style="width: 33%; text-align: center;">-</td> <td style="width: 33%; text-align: center;">-</td> </tr> <tr> <td>Etat d'équilibre</td> <td style="text-align: center;">$C - C\alpha$</td> <td style="text-align: center;">solvant</td> <td style="text-align: center;">$C\alpha$</td> <td style="text-align: center;">$C\alpha$</td> </tr> <tr> <td>(solution obtenue)</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </table> $K_a = K_{(\text{réaction})} = \frac{[F^-] \cdot [H_3O^+]}{[HF]} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C - C\alpha} = C \cdot \alpha^2 ; \text{ d'où } \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{\frac{10^{-3,8}}{10^{-2}}} = 0,12$	Etat initial	C	solvant	-	-	Etat d'équilibre	$C - C\alpha$	solvant	$C\alpha$	$C\alpha$	(solution obtenue)					1
Etat initial	C	solvant	-	-													
Etat d'équilibre	$C - C\alpha$	solvant	$C\alpha$	$C\alpha$													
(solution obtenue)																	
4.1	<p>La constante K_r de cette réaction</p> $K_r = 10^{pK_a(NH_4^+/NH_3) - pK_a(HF/F^-)} = 10^{9,2-3,2} = 10^6 > 10^4 ; \text{ donc cette réaction est totale.}$	0.5															
4.2	$R_{\text{HF}} = n(\text{HF}) \text{ initial} / 1 = C \cdot V_1 = 40 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2} = 4 \cdot 10^{-4}$. $R_{\text{NH}_3} = n(\text{NH}_3) \text{ initial} / 1 = C \cdot V_2 = 3 \cdot 10^{-4} < R_{\text{HF}} ; \text{ donc NH}_3 \text{ est le réactif limitant.}$	0.5															
4.3	$\text{HF} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{F}^- + \text{NH}_4^+$ <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Etat initial (mol)</td> <td style="width: 33%; text-align: center;">$4 \cdot 10^{-4}$</td> <td style="width: 33%; text-align: center;">$3 \cdot 10^{-4}$</td> <td style="width: 33%; text-align: center;">-</td> <td style="width: 33%; text-align: center;">-</td> </tr> <tr> <td>Etat final (mol)</td> <td style="text-align: center;">$4 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4}$</td> <td style="text-align: center;">0</td> <td style="text-align: center;">$3 \cdot 10^{-4}$</td> <td style="text-align: center;">$3 \cdot 10^{-4}$</td> </tr> </table> $\text{pH}(\text{solution}) = \text{p}K_a(\text{HF} / \text{F}^-) + \log \frac{[\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$	Etat initial (mol)	$4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	-	-	Etat final (mol)	$4 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4}$	0	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	1					
Etat initial (mol)	$4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	-	-													
Etat final (mol)	$4 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4}$	0	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$													

	avec $\log \frac{[F^-]}{[HF]} = \log \frac{\frac{3 \cdot 10^{-4}}{10^{-4}}}{\frac{70 \cdot 10^{-3}}{70 \cdot 10^{-3}}} = \log 3$ d'où $pH = 3,2 + \log 3 = 3,7$.	
--	---	--

Troisième exercice (6 points)

Question	Réponse	Note
1.1	C ₃ H ₆ O provient de l'oxydation ménagée d'un alcool secondaire ; il appartient à la famille de cétone.	0.75
1.2	La formule semi-développée est : CH ₃ – CO – CH ₃ , c'est la propanone.	0.75
2.1	La réaction d'oxydation du propan-2-ol est totale et les ions H ⁺ sont en excès. D'après le graphe, on atteint la fin de la réaction ($t = 25$ min) et les ions MnO ₄ ⁻ ne s'épuisent pas totalement. Donc le propan-2-ol est le réactif limitant.	0.75
2.2	$n(C_3H_6O)_t = \frac{5}{2} n(MnO_4^-) \text{ réagissant à } t = \frac{5}{2} [n(MnO_4^-) \text{ initial} - n(MnO_4^-)_t]$ $= \frac{5}{2} [(1,0 \cdot 10^{-3} - n(MnO_4^-)_t)] .$	0.75
2.3	L'immersion dans l'eau glacée provoque un brusque abaissement de la température ce qui bloque la réaction d'oxydation du propan-2-ol.	0.5
3.1	<p>La vitesse moyenne de disparition des ions MnO₄⁻ est :</p> $v(MnO_4^-) = -\frac{\Delta(MnO_4^-)}{\Delta t} = -\frac{n(MnO_4^-)_{10 \text{ min}} - n(MnO_4^-)_0}{10} = \frac{(10 - 5,6) \times 10^{-4}}{10}$ $= 4,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}.$	1
3.2	$t = 25$ min et $t = 12,5$ min ne peuvent pas être le temps de demi-réaction car le premier représente la fin de la réaction et le second est $\frac{t_{\infty}}{2}$. Donc, $t_{1/2} = 2,5$ min.	0.75
3.3	<p>Le nombre de moles de propan-2-ol a augmenté dans un volume constant donc sa concentration va augmenter. La concentration de propan-2-ol est un facteur cinétique, plus cette concentration est plus élevée plus la vitesse de transformation de ces ions est plus grande.</p> <p>$n(MnO_4^-)$ restant dans le deuxième cas < $n(MnO_4^-)$ restant dans le premier cas qui est égal $6,3 \cdot 10^{-4}$ mol.</p>	0.75

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)
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 g.mol^{-1} : $M(\text{NaOH}) = 40$.

Couple acide/base	$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$
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, CH_3COOH , à la place de la solution d'acide chlorhydrique.

- 3.1- Écrire l'équation de la réaction entre CH_3COOH et les ions 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

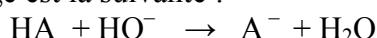
- 1.1- Écrire l'équation de la réaction d'hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle, en utilisant les formules semi-développées des composés organiques.
- 1.2- Préciser l'effet de la présence d'un large excès d'eau sur le rendement de la réaction d'hydrolyse.

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°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

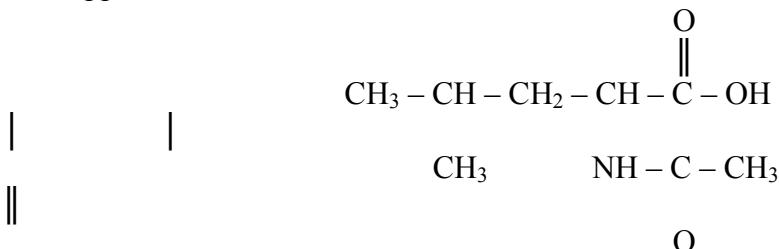
- 3.1- Calculer le nombre de moles de l'ester manquant dans le tableau suivant :

$t(\text{min})$	0	10	20	30	40	50	60	90	t_∞
$V_{bE} (\text{mL})$		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

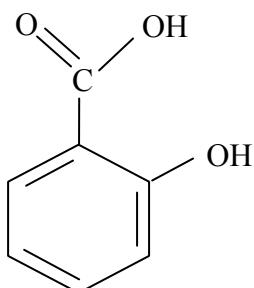
- 3.2- Tracer, sur un papier millimétré, la courbe : $n(\text{ester}) = f(t)$ dans l'intervalle de temps [0 – 90 min].
 Prendre les échelles suivantes : 1 cm pour 10 min en abscisses et 1 cm pour $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol en ordonnées.
- 3.3- Déterminer à l'instant $t = 40$ min la vitesse de disparition 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) Molécules de quelques médicaments

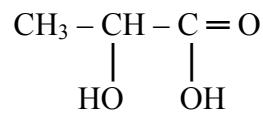
L'acétyl-leucine est utilisé comme médicament symptomatique des états vertigineux. Sa formule semi-développée est :



La kératose pilaire est une maladie de peau qui peut être traitée par une crème hydratante contenant au moins 2% d'acide salicylique et/ou d'acide lactique.



Acide salicylique



Acidelactique

Le but de cet exercice est d'étudier quelques propriétés des molécules des composés cités ci-haut.

1- Structure moléculaire

- 1.1- Nommer le groupe fonctionnel commun aux trois molécules : acétyl-leucine, acide salicylique et acide lactique.
- 1.2- Ecrire la formule moléculaire de l'acide salicylique.
- 1.3- Recopier la formule de la molécule de l'acétyl-leucine, encadrer et nommer le groupe fonctionnel que les deux autres molécules n'en ont pas.
- 1.4- Justifier la chiralité de la molécule de l'acide lactique.
- 1.5- Représenter, d'après Cram, les deux énantiomères de l'acide lactique.

2- Hydrolyse de l'acétyl-leucine

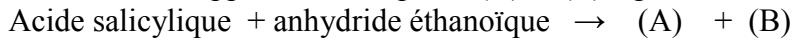
Il est conseillé de conserver ce médicament à l'abri de l'humidité.

- 2.1- Ecrire l'équation de l'hydrolyse de l'acétyl-leucine.
- 2.2- Donner lenom systématique de chacun des produits de cette réaction.

3- Acide salicylique

L'acide salicylique est utilisé dans l'hémisynthèse de l'aspirine. Il est encore utilisé dans la préparation d'un composé odorant (E) nommé salicylate de méthyle.

3.1- Ecrire les formules semi-développées des composés (A) et (B) figurant dans l'équation suivante :



3.2- Ecrire l'équation de préparation de (E) à partir de l'acide salicylique.

3.3- Dégager le nom du groupe fonctionnel créé dans les deux réactions précédentes.

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 : $\mu = \frac{m(\text{solution})}{V(\text{solution})} = \frac{120}{100} = 1,2 \text{ g.mL}^{-1}.$	0.5
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).	1
2.1	L'équation de la réaction : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$.	0.5
2.2	À l'équivalence, $n(\text{HO}^-)$ dans $V_1 = n(\text{H}_3\text{O}^+)$ dans V_{2E} ; $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_{2E} \text{ et } C_1 = \frac{0,1 \times 11,2}{10} = 0,112 \text{ mol.L}^{-1}$.	0.75
2.3	La concentration de la soude dans le produit ménager est : $C = 0,112 \times 50 = 5,56 \text{ mol.L}^{-1}$.	0.5
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 : $\frac{224 \times 100}{1200} = 18,66 \%$.	1
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.	0.5
3.1	L'équation de la réaction est : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$.	0.5
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.	0.75
3.3	Dans le dosage précédent, les espèces présentes sont Na^+ , Cl^- et l'eau. Na^+ et 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 Na^+ qui est indifférent et CH_3COO^- qui réagit avec l'eau et rend le milieu basique. Ainsi, le pH à l'équivalence est plus grand que 7.	1

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(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	$n(\text{ester}) \text{ à } 90 \text{ min} = (1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-5} \times 8,6) = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$	0.5
3.2	Tracé de la courbe $n(\text{ester}) = f(t)$.	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 $n(\text{ester}) = f(t)$ 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 $0,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Le temps de demi-réaction sera l'abscisse de point de la courbe dont l'ordonnée est $0,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$, $t_{1/2} = 30 \text{ min}$.	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 : $12n + 2n + 2 + 16 = 14n + 18$.</p> <p>Le % en masse d'oxygène : $\frac{16}{14n+18} \times 100 = 21,62$.</p> <p>Le nombre d'atome de carbone est $n = \frac{1600 - 389,16}{302,68} = 4$.</p> <p>La formule moléculaire de A est $C_4H_{10}O$</p>	0.75
1.2	<p>Les formules semi-développées des alcools isomères de A sont :</p> <p>$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$; $CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_3$;</p> <p>$CH_3 - CH - CH_2OH$ et $CH_3 - COH - CH_3$</p> <p style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array} \qquad \qquad \qquad \begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}$ </p>	1
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>	1
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>	0.75
2.2.2	<p>La formule semi-développée de l'alcène majoritaire est :</p> <p>$CH_3 - CH = CH - CH_3$</p>	0.25
3.1	<p>L'équation est :</p> <p>$CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_3 + PCl_5 \rightarrow CH_3 - CH_2 - CHCl - CH_3 + POCl_3 + HCl$</p>	0.5
3.2	<p>L'équation de la réaction de déshydratation inter moléculaire est :</p> <p>$2 CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_3 \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH - O - CH - CH_2 - CH_3 + H_2O$</p> <p style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array} \qquad \qquad \qquad \begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}$ </p>	0.5
3.3	<p>$CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_3 \rightarrow CH_3 - CH_2 - CO - CH_3 + H_2$</p>	0.5
3.4	<p>$CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_3 + CH_3 - CH(CH_3) - COOH \rightleftharpoons$</p> <p style="text-align: center;">$CH_3 - CH(CH_3) - COO - CH - CH_2 - CH_3 + H_2O$</p> <p style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}$ </p>	0.75

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
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{C} - \text{OH} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \parallel \\ \text{CH}_3 \qquad \text{NH} - \text{C} - \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{O} \end{array} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{C} - \text{OH} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \parallel \\ \text{CH}_3 \qquad \text{NH}_2 \qquad \qquad \qquad \text{O} \end{array}$	
2.2	CH_3COOH est l'acide éthanoïque et le second produit est l'acide 2- amino- 4 - méthylpentanoïque.	0.75
3.1	Formule de (A) est : formule de (B) est : CH_3COOH	0.75
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

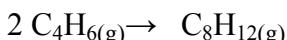
Cette épreuve est constituée de trois exercices. Elle comporte quatre pages numérotées de 1 à 4.
L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé.

Traiter les trois exercices suivants :

Premier exercice (6 points)

Cinétique de dimérisation du butadiène

A température élevée, le butadiène se dimérisé 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 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 en détermine la concentration du gaz C_8H_{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 :

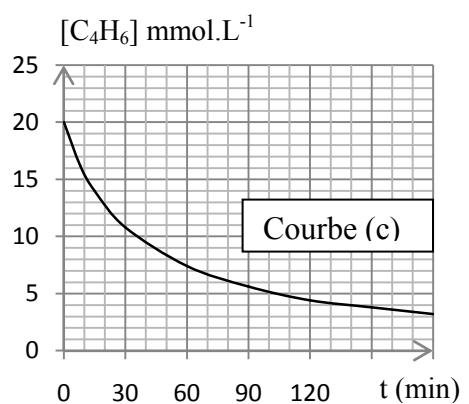
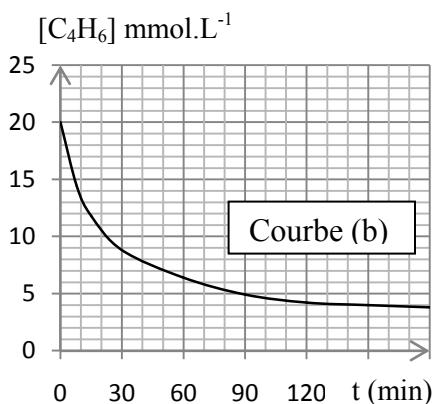
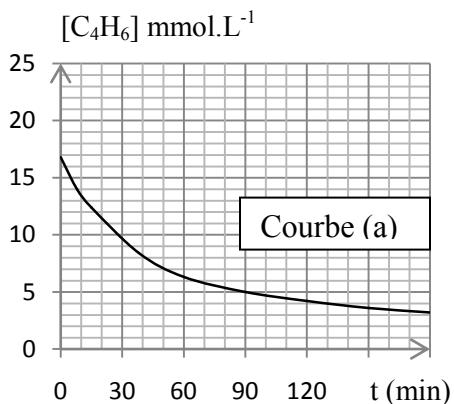
- Les gaz du mélange réactionnel sont supposés des gaz parfaits.
- La constante universelle des gaz parfaits est $R = 0,082 \text{ atm.L.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

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 C_8H_{12} formé à t).
- 1.2- Etablir la relation entre :la concentration du gaz C_8H_{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 C_8H_{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

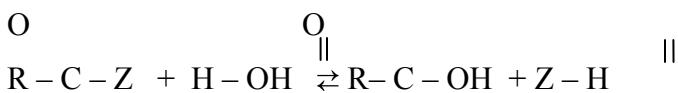
- 2.1- Tracer la courbe représentant la variation de la concentration de C_8H_{12} en fonction du temps : $[\text{C}_8\text{H}_{12}] = f(t)$, dans l'intervalle de temps : [0 – 180 min]. Prendre les échelles suivantes : 1 cm pour 15 min en abscisses et 1 cm pour $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en ordonnées.
- 2.2- Déduire, graphiquement, la variation de la vitesse de formation de C_8H_{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 C_4H_6 en fonction du temps.



Deuxième exercice (7 points)

Réactions d'hydrolyse

L'eau, solvant universel, joue différents rôles en chimie. Elle peut réagir avec les dérivés d'acide carboxylique (R – CO – Z) suivant des réactions d'hydrolyse dont l'équation générale est la suivante :



Données :

- A partir d'un mélange équimolaire d'ester et d'eau, le rendement de la réaction d'hydrolyse de l'ester à l'équilibre est de 33% lorsqu'il se forme un alcool primaire.
- L'éthanol et le glycérol sont miscibles à l'eau en toutes proportions.

1- Hydrolyse d'un dipeptide

L'hydrolyse du dipeptide (Gly-Val), de formule : H₂N – CH₂ – C^{||} – NH – CH – C^{||} – OH
| |
libère deux produits (A) et (B).

1.1- Nommer les groupes fonctionnels caractéristiques de la molécule (Gly-Val).

1.2- Ecrire les formules semi-développées des produits (A) et (B).

1.3- Représenter, d'après Cram, les deux énantiomères du produit chiral de cette hydrolyse.

2- Hydrolyse d'esters

2.1- On chauffe, à reflux, un mélange d'une mole (1 mol) de propanoate d'éthyle et 3 mol d'eau en présence d'un catalyseur acide.

2.1.1- Ecrire l'équation de cette réaction d'hydrolyse, en utilisant les formules semi-développées des composés organiques.

2.1.2- Une des valeurs, données ci-après, représente la quantité d'acide formé à l'équilibre :

0,33 mol ; 0,53 mol et 1 mol. Choisir, en justifiant, la valeur convenable.

2.2- On chauffe, à reflux, un mélange d'huile d'olive et un excès d'une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de sodium en présence d'éthanol comme solvant.

L'équation nominale de cette réaction est :



2.2.1- Ecrire la formule semi-développée du glycérol et la formule de l'oléine sachant qu'elle est un triester dérivant de l'acide oléique de formule $\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{COOH}$.

2.2.2- Après le relargage du savon dans une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium, on obtient deux phases : le savon et la phase aqueuse.

Citer quatre espèces chimiques, autres que l'eau, existant dans cette phase aqueuse.

2.3- On se propose pour les deux chauffages à reflux réalisés ci-haut et leurs résultats les deux affirmations suivantes :

2.3.1- A la fin du chauffage à reflux, le volume du mélange réactionnel ne varie pas.

2.3.2- La fin de la transformation est atteinte plus rapidement que si l'on laisse le mélange réactionnel à la température ambiante.

Dans le cas où l'affirmation est vraie, la justifier et dans le cas où elle est fausse, préciser la bonne réponse.

Troisième exercice (7 points)

Bicarbonate de soude

Le bicarbonate de soude ou hydrogénocarbonate de sodium, de formule 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 HCO_3^- dans l'eau ainsi que la détermination du pourcentage en masse de NaHCO_3 (degré de pureté) dans un échantillon de bicarbonate de soude officinal.

Données :

- Les composés ioniques NaHCO_3 et Na_2CO_3 sont des solides trop solubles dans l'eau.
- $$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{\%(\text{en mol}) \text{CO}_3^{2-}}{\%(\text{en mol}) \text{HCO}_3^-}$$
.
- $M(\text{NaHCO}_3) = 84 \text{ g.mol}^{-1}$.

1- Etude de l'ion hydrogénocarbonate

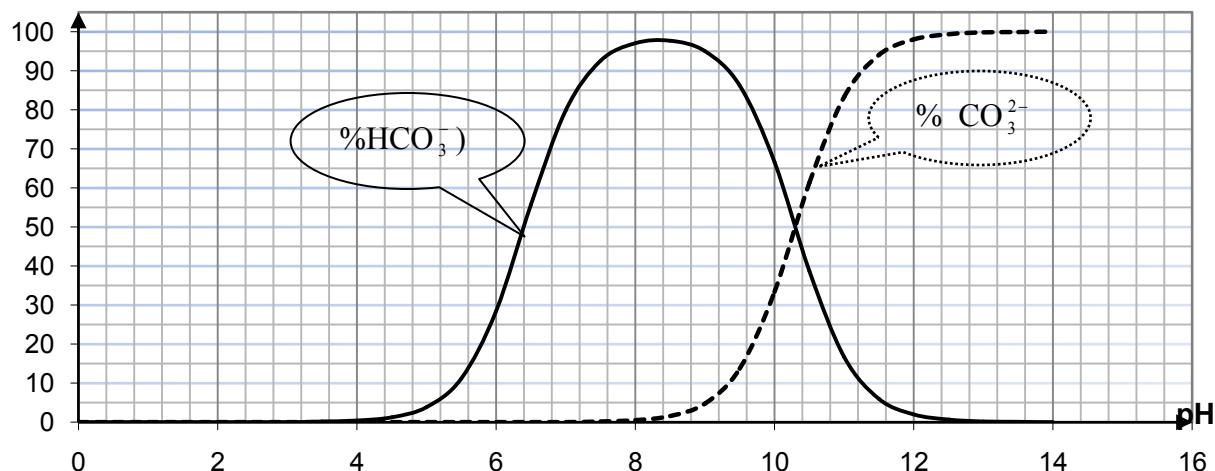
L'ion hydrogénocarbonate, HCO_3^- , peut réagir avec l'eau selon deux réactions chimiques d'équations :



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 HCO_3^- et CO_3^{2-} en fonction du pH dans une solution aqueuse (A).

Pourcentage en moles: %



- 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 Na₂CO₃ et une masse m de NaHCO₃. 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 V₀ = 200,0 mL d'une solution qu'on note (S).
- On prélève un volume V₁ = 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⁻¹, jusqu'à atteindre l'équivalence.

L'équation de la réaction de ce dosage est : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

- 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 HCO₃⁻, sachant que le volume d'acide ajouté à l'équivalence est V_E = 16,8 mL.

- 2.3- Déduire le pourcentage en masse de NaHCO₃ dans l'échantillon étudié de poudre officinale.

- 2.4- On reprend le dosage, réalisé ci-haut, avec une seule modification : on verse le volume V₁ 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.

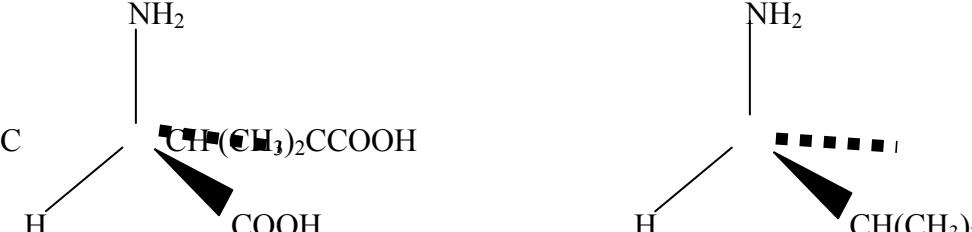
	Volume d'acide versé à l'équivalence	pH du mélange à l'équivalence
Dosage sans ajout d'eau	V _E	pH _E
Dosage avec ajout d'eau	V' _E	pH' _E

Premier exercice (6 points)
Cinétique de dimérisation du butadiène

Question	Réponses	Note
1.1	$2 \text{C}_4\text{H}_{6(g)} \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{12(g)}$ 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 mol.L^{-1} .	1
1.3	A la fin de la transformation, $P = P_0 / 2$. à T et V constantes $[\text{C}_8\text{H}_{12}] = \frac{P_0}{2 \times 49,938} = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$	0.5
2.1	Le graphe est le suivant : $[\text{C}_8\text{H}_{12}] 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ 	1
2.2	Graphiquement, la vitesse de formation de C_8H_{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	<p>Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel $[C_8H_{12}]$ atteint la moitié de sa valeur maximale (à la fin de la transformation).</p> $A t_{1/2}, [C_8H_{12}] = \frac{[C_8H_{12}]_{\max}}{2} = \frac{0,01}{2} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ <p>D'après le graphe : $t_{1/2} = 36 \text{ min.}$</p>	0.75
2.4	<p>La courbe qui représente la variation de la $[C_4H_6]$ en fonction du temps doit passer par deux points particuliers :</p> <p>(A $t = 0$) $[C_4H_6]$ initiale = $2 \cdot [C_8H_{12}]$ à la fin de la transformation = $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$.</p> <p>A $t_{1/2}$, $[C_4H_6]$ doit avoir la valeur de $0,020 / 2 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$.</p> <p>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 $t_{1/2} = 36 \text{ min}$.</p>	1,5

Deuxième exercice (7 points) Réactions d'hydrolyse

Question	Réponse	Note
1.1	Les groupes fonctionnels sont : groupe carboxyle, groupe amide et groupe amine.	0.75
1.2	Les formules sont : $H_2N - CH_2 - COOH$ et $NH_2 - CH - CH(CH_3)_2$. COOH	0.5
1.3	Les deux énantiomères sont : 	0.75
2.1.1	L'équation de cette réaction est : $CH_3 - CH_2 - COO - CH_2 - CH_3 + H_2O \rightleftharpoons CH_3 - CH_2 - COOH + CH_3 - CH_2 - CH_2OH$	0.75
2.1.2	Cette réaction est limitée, n(acide) formé à l'équilibre ne peut pas être 1 mol. Le mélange initial n'est pas équimolaire, n (acide) formé à l'équilibre ne peut pas être 0,33 mol. Donc n (acide formé) est 0,53 mol.	1
2.2.1	La formule semi-développée du glycérol est : $CH_2OH - CHOH - CH_2OH$. Celle de l'oléine est :	0.25

	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - \text{C}_{17}\text{H}_{33} \\ \\ \text{CH} - \text{O} - \text{CO} - \text{C}_{17}\text{H}_{33} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - \text{C}_{17}\text{H}_{33} \end{array}$	0.5
2.2.2	Les espèces chimiques qui peuvent exister dans la phase aqueuse sont : Na^+ , OH^- , Cl^- , éthanol et glycérol.	1
2.3.1	Durant le chauffage à reflux, le volume du mélange réactionnel ne varie pas car toute vapeur qui s'échappe du ballon se recondense et rejoint le milieu réactionnel.	0.75
2.3.3	La température est un facteur cinétique. Lorsqu'elle augmente la vitesse de la réaction augmente. Donc on atteint la fin de la réaction d'une façon plus rapide si on chauffe le milieu réactionnel.	0.75

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 : HCO_3^- / CO_3^{2-} et $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ / HCO_3^- .	0.5
1.2.1	D'après le graphe, le % de HCO_3^- est de 67 ; celui de 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	La quantité introduite des ions HCO_3^- (provenant de NaHCO_3) et celle des ions CO_3^{2-} (provenant de Na_2CO_3) se conservent dans la solution obtenue. $\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{\frac{n_1}{V(\text{solution})}}{\frac{n_2}{V(\text{solution})}} = \frac{n_1}{n_2}$ avec $n_1 = n(\text{CO}_3^{2-})$ formé dans la solution = $n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ initial = $3,0 \cdot 10^{-2}$ mol et $n_2 = n(\text{HCO}_3^-)$ formé dans la solution = $n(\text{NaHCO}_3)$ initial = $\frac{m(\text{NaHCO}_3) \text{ initial}}{M(\text{NaHCO}_3)} = \frac{m}{84}$ mol. Un calcul fait donne à m la valeur de 5,04 g.	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 (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 (NaHCO_3) dans l'échantillon = n (HCO_3^-) dissous dans $V_0 = 8,4 \cdot 10^{-2} \times 0,2 = 1,68 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$. m (NaHCO_3) dans l'échantillon = n (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 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:
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)
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 : $1,47 \text{ g.mL}^{-1}$.

Dans cet exercice, on va faire une étude acido-basique d'une solution aqueuse diluée d'acide bromhydrique.

Données :

- $M(\text{HBr}) = 81 \text{ g.mol}^{-1}$.
- $pK_a(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$.

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_3) 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 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.

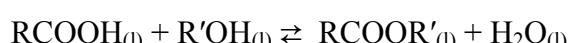
- 1.1- Interpréter le résultat de l'expérience 1.
- 1.2- Déduire de l'expérience 2 les familles chimiques possibles du composé (B).
- 1.3- Montrer que le composé (A) est un alcool de formule générale $\text{C}_x\text{H}_{2x+2}\text{O}$.

2- Réaction d'estérification

On chauffe un mélange de 0,5 mol d'acide éthanoïque et de 0,5 mol du composé A. On obtient, à l'équilibre, une quantité de 0,3 mol d'un ester E de formule moléculaire $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$.

Donnée :

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- Écrire les formules semi-développées possibles de l'ester (E).
- 2.3- Montrer que la constante de l'équilibre réalisé ci-haut est égale à 2,25.
- 2.4- Identifier l'alcool (A) et nommer l'ester (E).

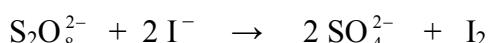
2.5- Représenter, d'après Cram, les deux énantiomères de l'alcool (A).

Troisième exercice (7 points)

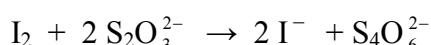
Oxydation des ions iodure

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.

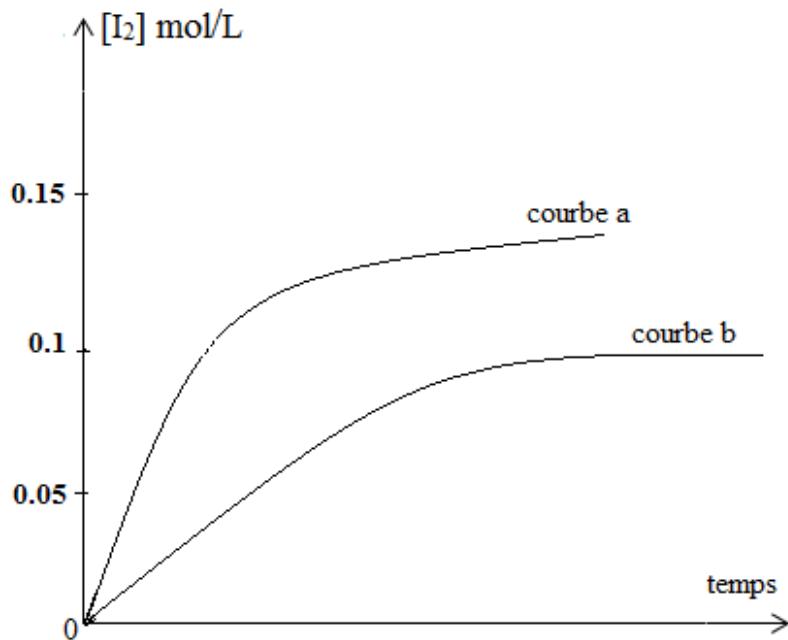
2- Dosage de diiode

- 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 :

$$t_{1/2} = 35 \text{ min} ; \quad t_{1/2} > 35 \text{ min} ; \quad t_{1/2} < 35 \text{ min}.$$

3.3- On note Δt 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	Δt
Mélange (1) : un volume V de la solution (S)	40°C	Δt_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	Δt_2

Vérifier si l'on pourrait comparer Δt_1 et Δt_2 .

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 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 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 :

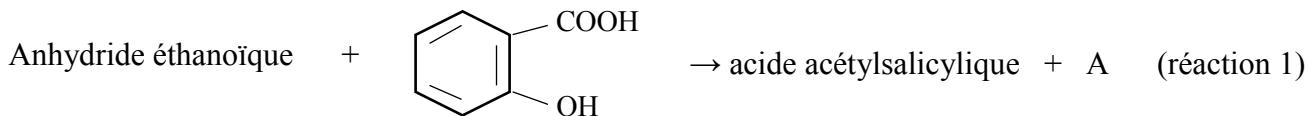
t (heure)	1	2	3	4	5	6	7	15
n (ester) (10^{-2} mol)	4,5	7,8	10	11,2	11,7	12	12	12

- 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-dessus 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.

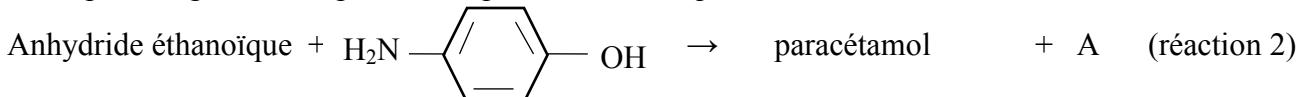
Deuxième exercice (6 points) Anhydride éthanoïque

L'anhydride éthanoïque, ($\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_3$), est un composé organique qui participe à la création de nouvelles fonctions en chimie organique.

Il réagit avec l'acide salicylique selon l'équation :



Comme il peut réagir avec le para-aminophénol selon l'équation :



1- Préparation de l'anhydride éthanoïque

On peut préparer l'anhydride éthanoïque à partir de l'acide éthanoïque en présence d'un déshydratant fort $P_2\text{O}_5$.

- 1.1- Ecrire l'équation de cette réaction.
- 1.2- Préciser l'intérêt de la présence de $P_2\text{O}_5$ dans cette transformation chimique.

2- A propos des réactions 1 et 2

- 2.1- Nommer le groupe fonctionnel créé dans la molécule de l'acide acétylsalicylique.
- 2.2- Ecrire la formule semi-développée du composé A.
- 2.3- Indiquer l'effet, sur le rendement de la réaction 1, si l'anhydride éthanoïque est remplacé par l'acide éthanoïque. Justifier.

3- Préparation du paracétamol

On dissout une masse m contenant $3,3 \cdot 10^{-2}$ mol de para-aminophénol dans un milieu acide et on lui ajoute, goutte à goutte, un excès d'anhydride éthanoïque.

On recueille, à la fin de la préparation, une quantité de paracétamol pur équivalente à $2,5 \cdot 10^{-2}$ mol.

3.1- Écrire la formule structurale du paracétamol.

3.2- Déterminer le rendement de cette réaction.

4- Acide acétylsalicylique et hydroxyde de sodium

L'action d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium sur l'acide acétylsalicylique donne lieu à deux types de réactions chimiques :



4.1- Attribuer à chacune des réactions A et B deux qualificatifs parmi les suivants : acido-basique, oxydo-réduction, hydrolyse en milieu basique (saponification), lente ou rapide.

4.2- Nommer les ions produits dans la réaction B.

Troisième exercice (7 points)

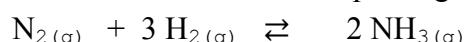
L'ammoniac NH₃

L'ammoniac, NH₃, 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 N₂ et 3n mol de gaz H₂ en présence d'un catalyseur solide à base de fer métallique.

Cette synthèse est réalisée sous une pression P = 250 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 α, où α est le coefficient de transformation de N₂ à l'équilibre.

1.3- Préciser comment faut-il agir sur la pression P pour augmenter le coefficient de transformation α du gaz diazote N₂.

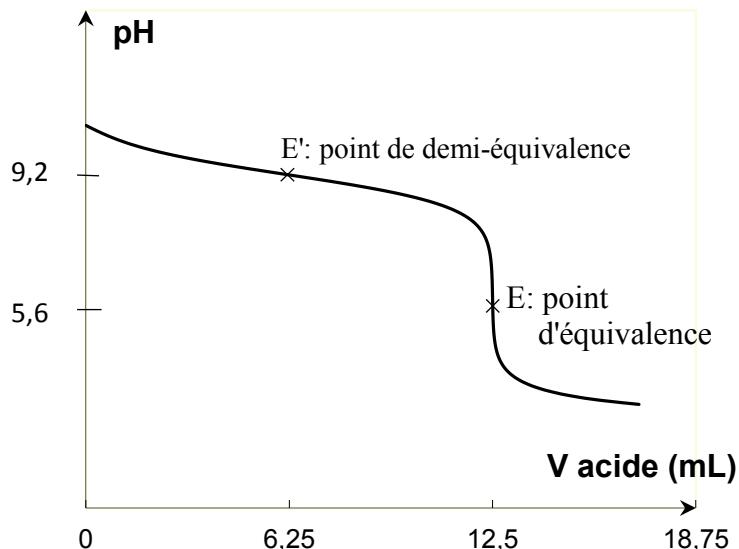
2- Produit d'entretien à base d'ammoniac

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 en ammoniac, 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-dessous représentant la variation du pH en fonction du volume de l'acide ajouté.



- 2.1- Tirer, du graphe, deux critères qui montrent que 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- Dégager, du graphe, le pK_a du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$.
- 2.7- Dans le but de préparer une solution tampon de $\text{pH} = 9,2$, on propose de réaliser les deux mélanges suivants :

25 mL de la solution d'acide chlorhydrique de concentration C + 40 mL de la solution (S) de concentration C_S .

Mélange (a)

25 mL de la solution d'acide chlorhydrique de concentration C + 60 mL de la solution (S) de concentration C_S .

Mélange (b)

Choisir, de ces deux mélanges, celui qui amène à cette solution tampon. Justifier.

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 : $CH_3 - \overset{O}{C} - O - CH - \overset{CH_3}{CH_2} - CH_3$; 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) A (10⁻² mol)</th> <th>n(ester) B (10⁻² mol)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1</td><td>8</td><td>6</td></tr> <tr><td>2</td><td>11</td><td>8</td></tr> <tr><td>3</td><td>12</td><td>10</td></tr> <tr><td>4</td><td>12.5</td><td>11</td></tr> <tr><td>5</td><td>13</td><td>11.5</td></tr> <tr><td>6</td><td>12.5</td><td>11.5</td></tr> <tr><td>7</td><td>12</td><td>11.5</td></tr> </tbody> </table>	t (heures)	n(ester) A (10 ⁻² mol)	n(ester) B (10 ⁻² mol)	0	0	0	1	8	6	2	11	8	3	12	10	4	12.5	11	5	13	11.5	6	12.5	11.5	7	12	11.5	1
t (heures)	n(ester) A (10 ⁻² mol)	n(ester) B (10 ⁻² mol)																											
0	0	0																											
1	8	6																											
2	11	8																											
3	12	10																											
4	12.5	11																											
5	13	11.5																											
6	12.5	11.5																											
7	12	11.5																											

3.3	<p>La vitesse de formation de l'ester est : $v = \frac{d n(\text{ester})}{dt}$ à t = 3 heures.</p> <p>Elle est le coefficient directeur de la tangente à la courbe au point d'abscisse 3 heures.</p> <p>A(0 ; 5.10⁻² mol) et B(3 heures; 10.10⁻² mol)</p> $V = \tan \alpha = \frac{Y_B - Y_A}{X_B - X_A} = \frac{(10 - 5).10^{-2}}{3} = 1,6.10^{-2} \text{ mol.h}^{-1}$	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 H⁺) est supérieur que n (ester) formé (en absence de H⁺).</p>	0.75

Deuxième exercice (6 points)

Question	Réponse	Note
1.1	Equation de cette réaction : 2 CH ₃ COOH → (CH ₃ CO) ₂ O + H ₂ O	0.75
1.2	P ₂ O ₅ est un fort déshydratant, absorbe l'eau formée dans cette réaction de déshydratation, déplace l'équilibre dans le sens de formation de l'anhydride et rend la réaction totale.	0.5
2.1	Fonction chimique créée dans la réaction 1 : fonction ester.	0.5
2.2	Si l'acide éthanoïque remplace son anhydride, le rendement dans la réaction 1 diminue car elle devient limitée.	0.75
2.3	La formule de A est CH ₃ COOH	0.5
3.1	La formule structurale du paracétamol est :	0.5
3.2	<p>Rendement de cette réaction : R = $\frac{n(\text{paracétamol}) \text{ exp éperimental}}{n(\text{paracétamol}) \text{ théorique}} = \frac{n_1}{n_2}$</p> <p>Avec n₁ = 0,025 mol et n₂ = n(paraaminophénol) initial = 0,033 mol. Donc R sera égale à 0,757, soit un rendement de 75,7 %.</p>	1
4.1	Réaction A : acido-basique et rapide. Réaction B : hydrolyse en milieu basique et lente.	1
4.2	<p>Les ions produits sont:</p> <p>CH₃ – COO[–] : Ion éthanoate</p> <p>HO – C₆H₄ – COO[–] : ion salicylate.</p>	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 α 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"> - La courbe présente 2 points d'infexion. - Le pH à l'équivalence est inférieur à 7,0. 	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	$pK_a(NH_4^+ / NH_3) = pH(\text{mélange}) \text{ à la demi-équivalence}$	0.25
2.7	Pour avoir une solution tampon de $pH = 9,2$, il faut que le rapport des volumes de la base et de l'acide soit égal à $6,25 / 10$. Le mélange (a) est convenable car le rapport en question est $25 / 40$ soit $6,25 / 10$.	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:

Premier exercice (7 points)
Acide benzoïque

L'acide benzoïque est un solide blanc de formule C_6H_5COOH . Il est utilisé comme conservateur alimentaire.

Données :

- $M(\text{acide benzoïque}) = 122 \text{ g.mol}^{-1}$
- $pK_a(H_3O^+/H_2O) = 0$; $pK_a(C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-) = 4,2$; $pK_a(H_2O/HO^-) = 14$

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 ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$).

- 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 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{Na}^+$) 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.

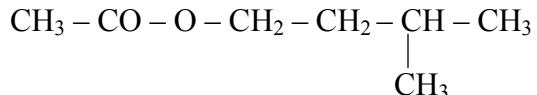
Deuxième exercice (6 points)

Hydrolyse d'esters

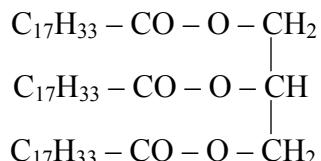
Les esters proviennent généralement de l'action des alcools sur des acides carboxyliques avec élimination d'eau. Les esters sont souvent à l'origine de l'arôme naturel des fruits. Ils sont aussi beaucoup utilisés pour les arômes synthétiques et dans la parfumerie.

Les fonctions esters se retrouvent dans de nombreuses molécules biologiques, notamment les triglycérides.

Dans cet exercice, on va aborder l'hydrolyse des deux composés chimiques suivants :



Acétate d'isoamyle



Oléine

1. Hydrolyse en milieu acide

L'acétate d'isoamyle est utilisé comme arôme alimentaire à odeur et saveur de banane.

- 1.1- Donner le nom systématique de l'acétate d'isoamyle.
- 1.2- Préciser si la molécule de l'acétate d'isoamyle est chirale.
- 1.3- Ecrire l'équation de l'hydrolyse de l'acétate d'isoamyle, en présence d'acide sulfurique comme catalyseur.
- 1.4- Nommer les deux produits de cette réaction.

2- Hydrolyse en milieu basique

L'oléine est un triglycéride naturellement présent dans les huiles et les matières grasses solides végétales. Elle est utilisée pour la fabrication du savon.

Données : - Le savon (oléate de sodium) est presque insoluble dans une solution saturée d'eau salée.
- M (oléate de sodium) = 304 g.mol⁻¹.

Dans le but de fabriquer un savon, on procède de la façon suivante :

Première étape : On chauffe à reflux, pendant 30 minutes, un mélange de : $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol d'oléine, un excès d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium, un certain volume d'éthanol et quelques grains de pierre ponce.

Deuxième étape : On laisse refroidir le mélange puis on le transvase dans un bécher contenant une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium.

Troisième étape : On filtre le mélange obtenu. Le solide obtenu est rincé, séché puis pesé.

La masse expérimentale obtenue est $m_{\text{exp}} = 11,2$ g.

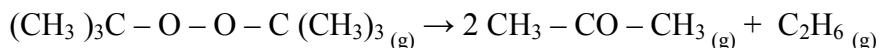
L'équation de la réaction qui a eu lieu, dans la première étape, est la suivante :



- 2.1- Choisir, de la liste suivante, le matériel le plus convenable pour réaliser le chauffage à reflux : Chauffe ballon, ballon à fond rond, burette graduée, bêcher de 100 mL, fiole jaugée de 100 mL, réfrigérant à boules.
- 2.2- Préciser l'intérêt de l'utilisation de la solution saturée de chlorure de sodium dans la deuxième étape.
- 2.3- L'ion oléate $C_{17}H_{33}COO^-$ est formé de deux parties qualifiées d'hydrophile et d'hydrophobe.
- 2.3.1- Donner le sens des deux termes : hydrophile et hydrophobe.
- 2.3.2- Indiquer, sur la formule de l'ion oléate, la partie hydrophile et la partie hydrophobe.
- 2.4- Déterminer le rendement de cette préparation.
- 2.5- On propose de réaliser séparément une des deux modifications suivantes sur l'expérience réalisée ci-haut :
- Utiliser une quantité initiale d'oléine inférieure à $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol.
 - Prolonger la durée du chauffage.
- Indiquer l'effet de chacune de ces deux modifications sur le rendement de cette réaction. Justifier.

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 $T = 420$ 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 $0,08 \text{ L.atm. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

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 min]. Prendre les échelles suivantes : 1 cm pour 4 min en abscisses et 1 cm pour $2,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ en ordonnées.
- 2.2- Déterminer la vitesse de formation de l'éthane à l'instant $t = 30$ 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 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

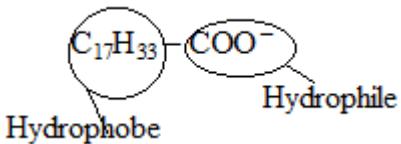
Troisième exercice (7 points)

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 :	<p>The graph plots the concentration of ethane, $[C_2H_6]$, in units of $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ against time in minutes. The x-axis ranges from 0 to 50 minutes, and the y-axis ranges from 0 to 2. A smooth curve starts at the origin (0,0) and rises towards a horizontal asymptote. A straight line is drawn from the origin through the first data point A(0, 0.4). Subsequent data points are plotted and connected by a smooth curve. Point A is labeled A(0 ; 0,4). Point B is labeled B(30 ; 1,47).</p> <table border="1"> <caption>Data points estimated from the graph</caption> <thead> <tr> <th>Temps (min)</th> <th>[C₂H₆] (10⁻³ mol.L⁻¹)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>5</td><td>0.2</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>1.6</td></tr> <tr><td>40</td><td>1.75</td></tr> <tr><td>45</td><td>1.85</td></tr> </tbody> </table>	Temps (min)	[C ₂ H ₆] (10 ⁻³ mol.L ⁻¹)	0	0	5	0.2	10	0.6	15	0.8	20	1.0	25	1.2	30	1.47	35	1.6	40	1.75	45	1.85
Temps (min)	[C ₂ H ₆] (10 ⁻³ mol.L ⁻¹)																							
0	0																							
5	0.2																							
10	0.6																							
15	0.8																							
20	1.0																							
25	1.2																							
30	1.47																							
35	1.6																							
40	1.75																							
45	1.85																							
2.2	La vitesse de formation de l'éthane est définie par : $v = \frac{d[C_2H_6]}{dt}$. Sa valeur est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe $[C_2H_6] = f(t)$ au point d'abscisse $t = 30 \text{ min}$. $v_f(C_2H_6)_t = \frac{y_B - y_A}{t_B - t_A} = \frac{(1,47 - 0,4) \cdot 10^{-3}}{30} = 3,57 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.	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	Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la concentration de C_2H_6 atteint la moitié de sa valeur maximale. $[C_2H_6] \text{ à } t_{1/2} = [C_2H_6] \text{ max} / 2 = [A] \text{ initiale} / 2 = 35,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow [C_2H_6] \text{ à } t = 46 \text{ min}$. donc , on n'a pas atteint le temps de demi-réaction.	1																						
2.5	Lorsque la température augmente, la vitesse de formation de l'éthane augmente. A tout instant, $[C_2H_6] \text{ à } T_1 > [C_2H_6] \text{ à } T$.	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 C₁₇H₃₃ and a hydrophilic head labeled COO⁻. The head is labeled 'Hydrophile' and the chain is labeled 'Hydrophobe'.</p>	0.5
2.4	<p>Le rendement est $R = \frac{n(\text{savon}) \text{ exp érimental}}{n(\text{savon}) \text{ théorique}} = \frac{n_1}{n_2}$</p> <p>Avec $n_1 = \frac{m_{\text{exp}}}{M(\text{savon})} = \frac{11,2}{304} = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$</p> <p>Et $n_2 = 3 \times n(\text{oléine initial}) = 3 \times 2,0 \cdot 10^{-2} = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$</p> <p>D'où $R = 0,616.$</p>	1
2.5	<ul style="list-style-type: none"> - Utiliser une quantité initiale d'oléine inférieure à $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$: n_1 diminue et n_2 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. - Prolonger la durée du chauffage : n_1 augmente mais la quantité n_2 ne change pas (dans les mêmes conditions expérimentales) ; donc le rendement de la réaction augmente. 	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) Cinétique de la réaction du magnésium avec l'acide chlorhydrique

Le magnésium métallique est attaqué par une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) selon une réaction lente et totale, dont l'équation est la suivante :



Dans le but d'étudier la cinétique de cette réaction, on réalise l'expérience suivante à température constante.

On introduit dans un erlenmeyer, un volume $V_1 = 100 \text{ mL}$ d'une solution (S_1) d'acide chlorhydrique de concentration $C_1 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$.

On ajoute à l'instant $t = 0$, une masse $m = 0,15 \text{ g}$ de magnésium en poudre. Puis on déclenche le chronomètre.

On mesure le volume V de dihydrogène H_2 dégagé à différents instants t , puis on en déduit le nombre de moles de H_2 à ces instants, on trouve les valeurs données dans le document-1 :

$t(\text{s})$	20	40	60	80	100	120
$n(\text{H}_2)(10^{-5} \text{ mol})$	50	90	123	152	176	195

Document-1

Donnée : $M_{(\text{Mg})} = 24 \text{ g.mol}^{-1}$

1. Préparation de la solution acide

On dispose au laboratoire une bouteille contenant une solution aqueuse (S_0) d'acide chlorhydrique qui porte les indications suivantes :

32,3 % en masse d'acide, masse volumique $\rho = 1,13 \text{ g.mL}^{-1}$, $M_{(\text{HCl})} = 36,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

1.1. Montrer que la concentration C_0 de la solution (S_0) est voisine de 10 mol.L^{-1} .

1.2. On prépare la solution (S_1) à partir de (S_0).

1.2.1. Calculer le volume V_0 à prélever de (S_0) pour préparer 200 mL de la solution (S_1).

1.2.2. Choisir, du document 2, la verrerie la plus précise à la préparation de (S_1).

- Pipettes jaugées : 5 mL et 10 mL ;
- Pipettes graduées : 2 mL et 5 mL ;

- Fioles jaugées : 200mL, 250 mL et 500 mL ;
- Eprouvettes graduées : 5 mL et 10mL.

Document-2

2. Etude cinétique

- 2.1. Déterminer le réactif limitant.
- 2.2. Préciser si le temps $t = 120\text{s}$ représente la fin de la réaction.
- 2.3. Tracer la courbe qui représente la variation du nombre de moles de H_2 en fonction de temps, $n(\text{H}_2) = f(t)$ dans l'intervalle de temps $[0 ; 120\text{s}]$. Prendre les échelles suivantes :
Abscisses : 1cm pour 10s Ordonnées : 1cm pour $20 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.
- 2.4. Déduire, graphiquement, la variation de la vitesse de formation de H_2 au cours du temps.
- 2.5. On répète l'expérience précédente en remplaçant la solution (S_1) d'acide chlorhydrique par une solution (S_2) de concentration C_2 , tel que $C_2 > C_1$. On donne les propositions suivantes :
 - 2.5.1. La fin de la réaction est atteinte plus rapidement.
 - 2.5.2. Le nombre de moles de dihydrogène, produit à la fin de la réaction, augmente.

Dans le cas où la proposition est correcte la justifier, et dans le cas où elle est fausse la corriger.

Exercice 2 (7 points)

Dosage d'une solution basique

On dispose, au laboratoire, de deux flacons :

Le premier contient un solide blanc d'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ et le second contient une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration molaire $C_b \text{ mol.L}^{-1}$.

Le but de cet exercice est de déterminer la concentration C_b de la solution basique.

Données :

- Cette étude est réalisée à 25°C .
- Masse molaire de l'acide benzoïque : $M = 122 \text{ g.mol}^{-1}$.

1. Comportement de l'acide benzoïque dans l'eau

On prépare une solution (S) d'acide benzoïque de concentration molaire $C_a = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. La mesure du pH de cette solution donne la valeur de 3,2.

- 1.1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide benzoïque et l'eau.
- 1.2. Déterminer le coefficient de dissociation α de l'acide benzoïque. En déduire que l'acide benzoïque est faible.

2. Dosage pH-métrique de la solution d'hydroxyde de sodium

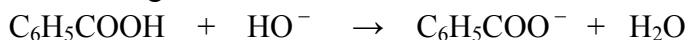
On prélève un volume $V_a = 10,0 \text{ mL}$ de la solution d'acide benzoïque de concentration $C_a = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, que l'on place dans un bécher, puis on ajoute de l'eau distillée pour bien immerger l'électrode combinée du pH-mètre. On ajoute, progressivement, la solution d'hydroxyde de sodium de concentration C_b .

Un extrait des résultats expérimentaux est représenté dans le document-1 :

$V_b (\text{mL})$	0	10	16,2
pH	3,5	4,4	7,6

Document-1

L'équation de la réaction du dosage est :



2.1. Indiquer la verrerie indispensable à :

2.1.1. Prélever le volume V_a de la solution d'acide benzoïque.

2.1.2. Ajouter progressivement la solution d'hydroxyde de sodium.

2.2. Déterminer la concentration C_b de la solution basique, sachant que le volume ajouté à l'équivalence est $V_{bE} = 16,2 \text{ mL}$.

2.3. Justifier, en se basant sur les espèces chimiques présentes, le caractère basique de la solution obtenue à l'équivalence.

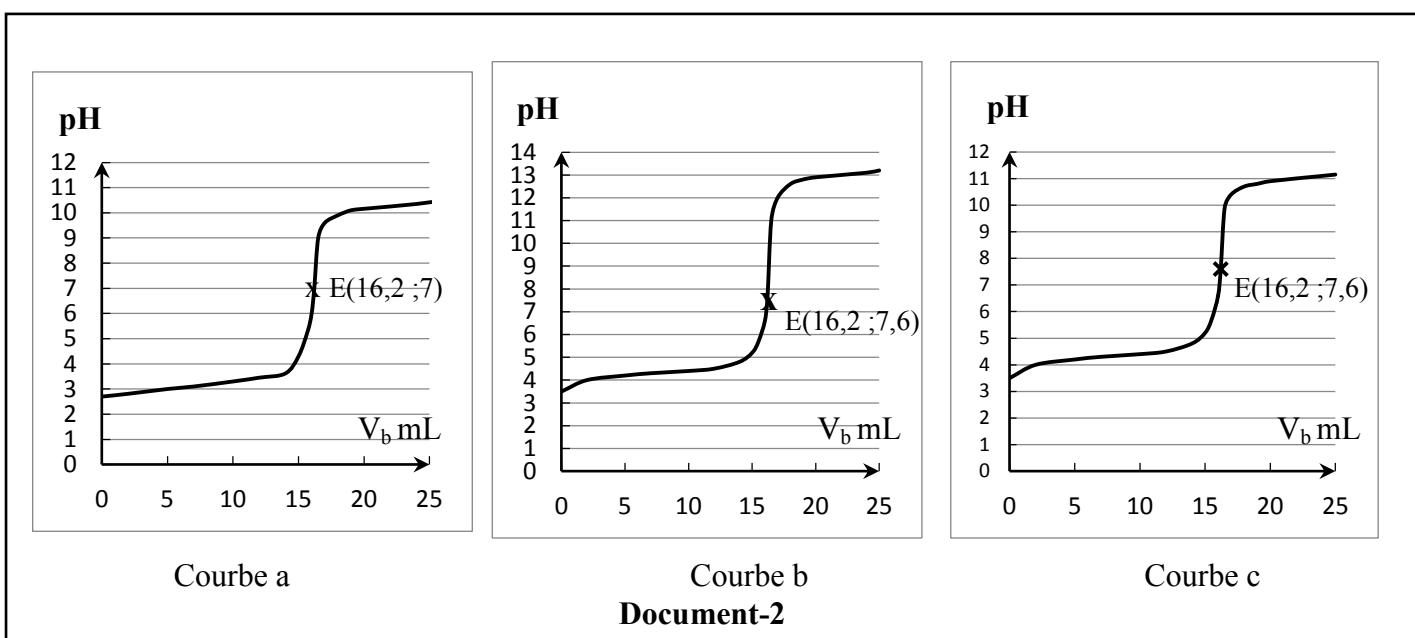
2.4. Pour un volume V_b versé de la base, tel que $V_b < V_{bE}$.

2.4.1. Montrer que le pH de la solution obtenue est donnée par la relation :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{V_b}{V_{bE} - V_b}.$$

2.4.2. En se référant au document-1, déduire que la valeur du pK_a du couple $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ est égale à 4,2.

2.5. On donne les trois courbes a, b et c du document-2, représentant la variation du pH en fonction du volume de la base versé. Préciser pour chaque courbe si elle correspond au dosage réalisé ci-haut.



Exercice 3 (7 points)

Etude d'une réaction d'estérification

On dispose de quatre flacons contenant chacun un des quatre composés organiques suivants :

Acide propanoïque, propan-1-ol, pentan-3-ol et butan-2-ol.

On numérote ces flacons et on note leur contenu de la façon suivante :

N° du flacon	1	2	3	4
Composé organique	A	B	C	D

Document-1

Le but de cet exercice est d'identifier le contenu de chaque flacon afin de réaliser une réaction d'estérification.

1. Identification du contenu de chaque flacon

On réalise les tests suivants :

Test chimique	Résultat expérimental
Oxydation ménagée du composé (A) par une solution acidifiée de permanganate de potassium.	Obtention d'un composé organique (F) qui réagit avec DNPH et la liqueur de Fehling.
La mesure du pH d'une solution aqueuse du composé (B).	Le pH nettement inférieur à 7,0.

Document-2

1.1. En se référant au document-2, identifier les composés (A) et (B).

1.2. Sachant que la molécule du composé (C) est chirale :

1.2.1. Ecrire sa formule semi-développée. Justifier sa chiralité.

1.2.2. Représenter selon Cram les deux énantiomères du composé (C).

1.3. Donner la formule semi-développée du composé (D).

2. Réaction d'estérification

- Pour un mélange initial équimolaire d'acide carboxylique et d'alcool secondaire, le rendement de la réaction à l'équilibre est 60%.
- Masse volumique de l'acide propanoïque est $\rho = 0,99 \text{ g.mL}^{-1}$.
- Masses molaires en g.mol^{-1} : M (acide propanoïque) = 74 ; M (E) = 130.

Document-3

On chauffe à reflux un mélange de 0,25 mol de butan-2-ol et un volume $V = 30 \text{ mL}$ d'acide propanoïque. À un instant t on arrête le chauffage, la masse de l'ester (E) obtenu est égale à 19,5 g.

2.1. Écrire, en utilisant les formules semi-développées des composés organiques, l'équation de la réaction d'estérification qui a eu lieu. Nommer l'ester (E) obtenu.

2.2. Calculer le nombre de moles initial de l'acide propanoïque.

2.3. Déterminer le rendement de cette réaction à l'instant t .

2.4. En se référant au document-3, vérifier si l'équilibre est atteint à cet instant t .

2.5. On propose de faire les modifications suivantes dans cette étude :

- Modification 1 : Prolonger la durée du chauffage.
- Modification 2 : Ajouter un catalyseur au mélange initial des réactifs.

Préciser l'effet de chacune de ces modifications sur le rendement de cette réaction.

Exercice 1 (6 points)

Cinétique de la réaction du magnésium avec l'acide chlorhydrique

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1.	$C_0 = \frac{n_{HCl}}{V_S} = \frac{m_{HCl}}{MxV_S} = \frac{\rho x V_S x P}{MxV_S x 100} = \frac{1130 x 32,3}{36,5 x 100} = 10 mol.L^{-1}$	0,75
1.2.1.	Dans une dilution le nombre de moles du soluté apporté se conserve : $n_0 = n_1 ; C_0 V_0 = C_1 V_1 ; V_0 = \frac{C_1 V_1}{C_0} = \frac{0,2 x 0,2}{10} = 0,004 L \text{ ou } 4 mL$	0,5
1.2.2.	pipette graduée de 5mL, et fiole jaugée de 200mL	0,5
2.1.	$n_{Mg} = \frac{m_{Mg}}{M} = \frac{0,15}{24} = 6,25 \cdot 10^{-3} mol$ $n_{H_3O^+(l)} = C_1 V_1 = 0,2 x 0,1 = 0,02 mol$ $R_{Mg} = \frac{n_{Mg}}{1} = 6,25 \cdot 10^{-3} < R_{H_3O^+} = \frac{n_{H_3O^+}}{2} = 10 \cdot 10^{-3} ; Mg \text{ est le reactif limitant}$	0,75
2.2.	A la fin de la réaction on a : $\frac{n_{H_2(\infty)}}{1} = \frac{n_{Mg(0)}}{1} = 6,25 \cdot 10^{-3} = 625 \cdot 10^{-5} mol$ D'après le tableau $n(H_2)_{120} = 195 \cdot 10^{-5} mol < 625 \cdot 10^{-5} mol$. Donc le temps $t = 120 s$ ne représente pas la fin de la réaction.	0,75
2.3.		1
2.4.	<p>La vitesse de formation de H_2 est la pente de la tangente menée à la courbe $n(H_2) = f(t)$ au point d'abscisse t.</p> <p>D'après la courbe la pente de la tangente 1 est supérieure que la pente de la tangente 2 pour cela au cours du temps la vitesse de formation de H_2 diminue.</p>	0,75
	Vrai. La concentration initiale des réactifs est un facteur cinétique. Lorsque la	

2.5.1.	concentration des réactifs augmente la vitesse augmente. Comme la concentration initiale C ₂ des ions H ₃ O ⁺ (qui est un réactif) est plus élevée que C ₁ . La vitesse de formation de H ₂ à tout instant t est plus élevée et la fin de la réaction est atteinte plus rapidement.	0,5
2.5.2.	Faux. Le nombre de mole de H ₂ à la fin de la réaction ne dépend que du réactif limitant. Puisque le réactif limitant Mg n'a pas changé, donc le nombre de mole de H ₂ final reste le même.	0,5

Exercice 2 (7 points)

Dosage d'une solution basique

Partie de la Q.	Réponse	Note
1.1.	L'équation de cette réaction est : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	0,5
1.2	$\alpha = \frac{n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH(reag)}}}{n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH(initial)}}} = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+(forme)}}{n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH(initial)}}}$ <p>En divisant par le volume de la solution on obtient :</p> $\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{formee}}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_0} = \frac{10^{-pH}}{C_a} = \frac{10^{-3,2}}{6,5 \cdot 10^{-3}} = 0,097 \text{ ou } 9,7\%$ <p>Puisque $\alpha < 1$ donc l'acide benzoïque est un acide faible.</p>	1 0,25
2.1.1.	Pipette jaugée ou graduée de 10 mL	0,25
2.1.2.	Burette graduée	0,25
2.2	<p>A l'équivalence : n (HO⁻) ajouté par la burette = n (C₆H₅COOH) apporté dans le volume V_a</p> $C_b \cdot V_{bE} = C_a \cdot V_a ; \text{ d'où } C_b = \frac{C_a \cdot V_a}{V_{bE}} = \frac{6,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10}{16,2} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	1
2.3	<p>A l'équivalence, les espèces prédominantes sont : Na⁺, C₆H₅COO⁻ et l'eau. Na⁺ est un ion indifférent, H₂O neutre et C₆H₅COO⁻ à caractère basique alors la nature de la solution est basique.</p>	0,75
2.4.1	$\begin{array}{ccccccc} \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} & + & \text{HO}^- & \rightarrow & \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- & + & \text{H}_2\text{O} \\ \text{Etat initial} & & C_a V_a & & C_b V_b & & \text{solvant} \\ \text{Solution obtenue} & & (C_a V_a - C_b V_b) & & 0 & & C_b V_b \text{ solvant} \\ \text{Avec HO}^- \text{ est le réactif limitant car } V_b < V_{bE}. \end{array}$ <p>pH (solution) = pK_a(C₆H₅COOH / C₆H₅COO⁻) + log $\frac{[C_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[C_6\text{H}_5\text{COOH}]}$</p> $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{\frac{C_b \cdot V_b}{V(\text{mélange})}}{\frac{C_a \cdot V_a - C_b \cdot V_b}{V(\text{mélange})}} = \text{pK}_a + \log \frac{V_b}{V_{bE} - V_b} \quad \text{Avec } C_a V_a = C_b V_{bE}$	1
2.4.2	$\text{pK}_a = \text{pH} - \log \frac{V_b}{V_{bE} - V_b} = 4,4 - \log \frac{10}{16,2 - 10} = 4,2.$	0,5
2.5.	<ul style="list-style-type: none"> - La courbe (a) ne correspond pas au dosage réalisé, car elle présente un seul point d'inflexion, et correspond à un titrage acide fort – base forte qui n'est pas le cas ici. - La courbe (b) ne correspond pas au dosage réalisé, malgré qu'elle représente deux points d'inflexions, mais le pH après l'équivalence dépasse la valeur limite $\text{pH} = 14 + \log C_b = 14 + \log 4 \cdot 10^{-3} = 11,6$. - La courbe (c) correspond au dosage réalisé, car elle présente deux points d'inflexion et le pH limite ne dépasse pas la valeur 11,6. 	0,5 0,5 0,5

Exercice 3 (7 points)

Etude d'une réaction d'estérification

Partie de la Q.	Réponse	Note
1.1.	<p>L'oxydation ménagée du composé (A) a produit le composé (F). Puisque (F) a réagi avec DNPH et avec la liqueur de Fehling, donc (F) est un aldéhyde et (A) est un alcool primaire.</p> <p>(A) est le propan-1-ol de formule semi-développée : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$</p> <p>La solution du composé (B) donne un $\text{pH} < 7$. (B) est un acide carboxylique.</p> <p>(B) est l'acide propanoïque de formule semi-développée : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$</p>	1,5
1.2.1.	<p>Le composé (C) est le butan-2-ol de formule semi-développée $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\substack{ \\ \text{OH}}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$</p> <p>Le carbone 2 est asymétrique car il est lié à 4 groupements d'atome différents, ce qui explique la chiralité de ce composé.</p>	0,75
1.2.2.		0,75
1.3.	<p>(D) : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\substack{ \\ \text{OH}}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$</p>	0,25
2.1.	<p>L'équation de cette réaction est:</p> $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH} + \text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\substack{ \\ \text{CH}_3}}{\text{COO}} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ <p>Le nom de (E) est: propanoate de 1-methylpropyle.</p>	0,75
2.2.	$n_{\text{acide}(initial)} = \frac{m(\text{acide})}{M(\text{acide})} = \frac{\mu(\text{acide}).V(\text{acide})}{M(\text{acide})} = \frac{0,99 \times 30}{74} = 0,40 \text{ mol.}$	0,5
2.3.	<p>Rendement de cette réaction :</p> $R = \frac{n(\text{ester}) \text{ exp érimental}}{n(\text{ester}) \text{ théorique}} = \frac{n_1}{n_2}; \text{ avec } n_1 = \frac{m(\text{ester}) \text{ exp érimental}}{M(\text{ester})} = \frac{19,5}{130} = 0,15 \text{ mol}$ <p>et $n_2 = n(\text{alcool}) \text{ initial} = 0,25 \text{ mol}$. D'où $R = 0,60$ soit un rendement de 60%.</p>	0,75
2.4.	<p>Le mélange initial des réactifs n'est pas équimolaire ; le rendement de la réaction à l'équilibre doit être supérieur à 60% et par conséquent l'équilibre n'est pas atteint à la fin du chauffage.</p>	0,5
2.5.	<ul style="list-style-type: none"> - Prolonger la durée du chauffage : cette modification augmente $n(\text{ester}) \text{ expérimental}$ et le rendement augmente. - Ajouter un catalyseur au mélange initial des réactifs : on arrive au même rendement mais en un temps plus réduit. 	0,5

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)

L'acide lactique

« La quantité d'acide lactique libre contenue dans le yaourt commercial ne doit pas être inférieure à 0,7 gramme pour 100 grammes de yaourt, lors de la vente au consommateur ». Il est important de vérifier régulièrement que les yaourts vendus sont conformes aux normes en vigueur.
On admet que l'acidité du yaourt est due uniquement à l'acide lactique.

Document-1

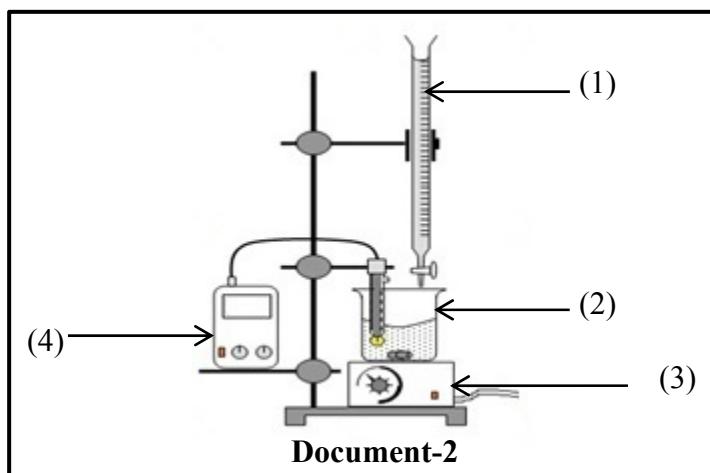
Le but de cet exercice est de doser l'acide lactique noté HA contenu dans un yaourt commercial, et d'étudier quelques caractéristiques de cet acide.

Données : - Masse molaire de l'acide lactique : $M = 90 \text{ g.mol}^{-1}$.
- L'acide lactique est un acide faible.

1. Dosage pH-métrique de l'acide lactique contenu dans un yaourt commercial

On dose l'acide lactique contenu dans un échantillon de masse $m = 10,0 \text{ g}$ d'un yaourt commercial, par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration $C_b = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Avant de commencer le dosage, on ajoute tout en agitant, une quantité suffisante d'eau distillée sur l'échantillon du yaourt, pour homogénéiser la solution.

Le schéma du montage utilisé est donné dans le **document-2**.



1.1. Nommer les parties 1, 2, 3 et 4 du montage du **document-2**.

1.2. Ecrire l'équation de la réaction de dosage.

1.3. Choisir laquelle de ces valeurs correspond au pH de la solution à l'équivalence. Justifier.

a- 5,6

b- 7,0

c- 8,3

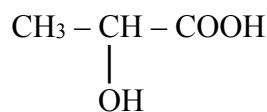
1.4. L'équivalence est atteinte pour un volume de base versé $V_{bE} = 12 \text{ mL}$. Déterminer le nombre de moles de l'acide lactique contenu dans l'échantillon dosé.

1.5. En déduire le pourcentage massique d'acide lactique dans le yaourt commercial.

1.6. En se référant au **document-1**, préciser si le yaourt respecte la norme en vigueur.

2. Caractéristiques de l'acide lactique

L'acide lactique possède comme formule semi-développée :



2.1. Nommer les deux groupes fonctionnels présents dans cette formule.

2.2. Donner le nom systématique de l'acide lactique.

2.3. Pourquoi la molécule d'acide lactique est chirale?

2.4. Représenter selon Cram les deux énantiomères de l'acide lactique.

2.5. L'acide lactique subit une réaction d'oxydation ménagée avec une solution acidifiée de permanganate de potassium ($\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$) pour produire l'acide pyruvique.

2.5.1. Indiquer le groupe fonctionnel de l'acide lactique qui subit cette oxydation ménagée.

2.5.2. Ecrire la formule semi-développée de l'acide pyruvique.

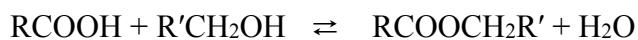
Exercice 2 (6 points)

Cinétique chimique

Dans le but de suivre la cinétique d'une réaction d'estérification, on procède de la façon suivante :

- On immerge neuf erlenmeyers contenant chacun 50 mmol de butan-1-ol dans un bain-marie maintenu à une température constante de 60°C.
- A la date $t = 0$, on ajoute simultanément dans chaque erlenmeyer 50 mmol d'acide éthanoïque.
- À un instant t , on prélève un des erlenmeyers et on y verse de l'eau glacée. Puis, on dose l'acide restant dans cet erlenmeyer par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$), et on déduit le nombre de moles de l'ester formé. On répète la même opération avec les autres erlenmeyers à différents instants.

- L'équation de la réaction entre un acide carboxylique et un alcool primaire est :



- La constante d'équilibre associée à cette réaction est $K_c = 4,12$.
- La transformation, dans chacun des erlenmeyers, se fait sans perte d'aucune quantité des constituants du mélange réactionnel par évaporation.

Document-1

1. Étude théorique

1.1. Écrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de la réaction entre l'acide éthanoïque et le butan-1-ol.

1.2. Donner le nom de l'ester formé.

2. Étude cinétique

Les résultats de l'étude cinétique réalisée sont groupés dans le tableau du **document-2**

t (min)	2	5	8	12	16	20	25	35	50
n (ester) mmol	9	19	24	29	31,5	32,4	32,8	33,3	33,5

Document-2

- 2.1. Indiquer l'effet de l'ajout de l'eau glacée dans chacun des erlenmeyers. Citer les deux facteurs cinétiques mis en jeu.
- 2.2. Tracer la courbe représentant la variation de la quantité d'ester formé en fonction du temps, $n(\text{ester}) = f(t)$ dans l'intervalle de temps [0 – 50 min].
Prendre les échelles suivantes : en abscisses 1 cm pour 5 min et en ordonnées 1 cm pour 3 mmol.
- 2.3. Déduire graphiquement, la variation de la vitesse de formation de l'ester au cours du temps.
- 2.4. Déterminer le nombre de moles de chaque constituant du mélange réactionnel à $t = 50$ min.
- 2.5. Montrer qu'à la date $t = 50$ min, un équilibre chimique est atteint.
- 2.6. Préciser si chacune des propositions suivantes est vraie ou fausse :
 - 2.6.1. L'addition d'une quantité d'alcool au mélange réactionnel à l'équilibre, augmente le rendement de la réaction.
 - 2.6.2. Si on répète la même expérience à une température de 70 °C, le nombre de moles de l'ester à l'équilibre sera plus grand que 33,5 mmol.

Exercice 3 (7 points)

L'hydroxyde de sodium

Une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$), également dénommée « soude », réagit facilement avec les acides carboxyliques.

À température et à concentration élevée, la soude réagit avec un ester selon une réaction de saponification.

1. L'hydroxyde de sodium dans la réaction acido-basique

On dispose des deux solutions suivantes :

- Une solution (S_1) d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$).
- Une solution (S_2) d'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$.

Les deux solutions possèdent la même concentration molaire $C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

Données : - $M_{(\text{NaOH})} = 40 \text{ g.mol}^{-1}$.

Couple acide/base	$\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-$	$\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$
pKa	0	4,2	14

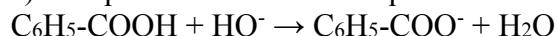
- 1.1. La solution (S_1) a été préparée en dissolvant une masse m de NaOH dans l'eau distillée pour obtenir 100 mL de solution aqueuse. Calculer la masse m .

1.2. Choisir du document-1, le matériel convenable pour préparer la solution (S_1).

- | | | |
|---|----------------------|-------------------------|
| - fioles jaugées : 50, 100 et 1000 mL ; | - verre de montre ; | - spatule ; |
| - pipettes jaugées : 5, 10 et 20 mL ; | - burette de 25 mL ; | - balance de précision. |

Document-1

1.3. On prépare une solution (S) de pH = 5 en mélangeant un volume V_1 de la solution (S_1) avec un volume V_2 de la solution (S_2). L'équation de la réaction qui a lieu est :



1.3.1. Justifier que cette réaction est totale.

1.3.2. Placer sur un axe de pH les domaines de prédominance des espèces du couple $C_6H_5-COOH / C_6H_5-COO^-$.

1.3.3. En déduire qu'à pH = 5, l'ion HO^- est le réactif limitant.

1.3.4. Déterminer le volume V_2 , sachant que $V_1 = 54 \text{ mL}$.

2. L'hydroxyde de sodium dans la réaction de saponification

On introduit dans un ballon un excès d'une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de sodium. On ajoute un certain volume de benzoate d'éthyle $C_6H_5COOC_2H_5$. On adapte un réfrigérant et on chauffe à reflux pendant 20 minutes. On obtient le benzoate de sodium et l'éthanol.

2.1. Le benzoate d'éthyle est préparé par action de l'anhydride benzoïque sur l'éthanol.

2.1.1. Donner la formule semi-développée de l'anhydride benzoïque.

2.1.2. Ecrire, en utilisant les formules structurales, l'équation de cette réaction d'estérification.

2.1.3. Choisir la bonne réponse. Cette réaction d'estérification est :

a- limitée et athermique b- totale et endothermique c- totale et exothermique

2.2. Ecrire l'équation de la réaction de saponification entre le benzoate d'éthyle et les ions hydroxyde.

2.3. Indiquer l'importance du chauffage à reflux.

مشروع معيار التصحيح المادة: كيمياء

Exercice 1 (7 points)

L'acide lactique

Exercice 2 (6 points)

Cinétique chimique

Partie de la Q.	Corrigé	Note																				
1.1	L'équation de cette réaction est : $\text{CH}_3 - \text{COOH} + \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,75																				
1.2	L'ester obtenu est l'éthanoate de butyle	0,25																				
2.1	Pour bloquer la réaction lente d'estérification. Température et concentration initiale des réactifs.	0,75																				
2.2	<p style="text-align: center;">n(ester) mmol</p> <table border="1"> <caption>Data points estimated from the graph</caption> <thead> <tr> <th>t (min)</th> <th>n(ester) mmol</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>2</td><td>10</td></tr> <tr><td>5</td><td>20</td></tr> <tr><td>10</td><td>25</td></tr> <tr><td>15</td><td>28</td></tr> <tr><td>20</td><td>30</td></tr> <tr><td>30</td><td>33</td></tr> <tr><td>40</td><td>34</td></tr> <tr><td>50</td><td>35</td></tr> </tbody> </table>	t (min)	n(ester) mmol	0	0	2	10	5	20	10	25	15	28	20	30	30	33	40	34	50	35	1
t (min)	n(ester) mmol																					
0	0																					
2	10																					
5	20																					
10	25																					
15	28																					
20	30																					
30	33																					
40	34																					
50	35																					
2.3	La vitesse instantanée de formation de l'ester, est la pente de la tangente menée à la courbe au point d'abscisse t. Graphiquement, la pente de la tangente à chaque point de la courbe diminue au cours du temps et la vitesse diminue.	0,75																				
2.4	$\text{Acide} + \text{Alcool} \rightleftharpoons \text{Ester} + \text{eau}$ $\begin{array}{lllll} \text{A } t = 0 & 0,05 \text{ mol} & 0,05 \text{ mol} & - & - \\ \text{A } t = 50 & 0,05-x & 0,05-x & x & x \end{array}$ <p>Avec $x = 0,0335 \text{ mol} = n(\text{ester}) = n(\text{eau})$</p> $n(\text{acide}) = n(\text{alcool}) = 0,05 - 0,0335 = 0,0165 \text{ mol}$	0,75																				
2.5	Quotient de la réaction à $t = 50 \text{ min}$: $Q_r = \frac{[\text{ester}][\text{eau}]}{[\text{alcool}][\text{acide}]} = \frac{\frac{n(\text{ester})}{V} \cdot \frac{n(\text{eau})}{V}}{\frac{n(\text{acide})}{V} \cdot \frac{n(\text{alcool})}{V}} = \frac{(0,0335)^2}{(0,05 - 0,0335)^2} = 4,12$ <p>Comme $Q_r = K_c$, donc le milieu réactionnel est en équilibre chimique.</p>	0,75																				
2.6.1	Vrai. L'addition d'une quantité supplémentaire de l'alcool à l'équilibre déplace l'équilibre dans le sens direct (selon le principe de Le Châtelier) ce qui augmente la quantité de l'ester formé, la quantité théorique de l'ester étant la même. Ce qui augmente le rendement de l'estérification.	0,5																				
2.6.2	Faux. L'augmentation de la température n'affecte pas le rendement à l'équilibre car la réaction est athermique.	0,5																				

Exercice 3 (7 points)
L'hydroxyde de sodium

Partie de la Q.	Corrigé	Note										
1.1	$m = n \times M = C \times V \times M = 0,01 \times 0,1 \times 40 = 0,04\text{g}$	0,5										
1.2	- fiole jaugée de 100mL - verre de montre - spatule - Balance de précision.	1										
1.3.1	$K_R = 10^{\Delta pK_a} = 10^{9,8} > 10^4$ donc réaction est quasi-totale.	0,5										
1.3.2		0,75										
1.3.3	Pour $\text{pH} = 5$ les 2 espèces $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-$ coexistent. Puisque la réaction est totale, et comme $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$ ne disparait pas il est en excès. Alors HO^- est le réactif limitant.	0,5										
1.3.4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ <table style="margin-left: 100px;"> <tr> <td>à $t=0$</td> <td>CV_2</td> <td>CV_1</td> <td>-</td> <td>excès</td> </tr> <tr> <td>à t_f</td> <td>$\text{CV}_2 - \text{CV}_1$</td> <td>0</td> <td>$\text{CV}_1$</td> <td>excès</td> </tr> </table> $\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}]} = \text{pKa} + \log \frac{\text{CV}_1 / V_t}{(\text{CV}_2 - \text{CV}_1) / V_t} = \text{pKa} + \log \frac{V_1}{V_2 - V_1}$ $\log \frac{V_1}{V_2 - V_1} = \text{pH} - \text{pKa} = 5 - 4,2 = 0,8; \frac{V_1}{V_2 - V_1} = 10^{0,8} = 6,3$ $V_1 = 6,3(V_2 - V_1); 7,3V_1 = 6,3V_2; V_2 = 1,16V_1 = 1,16 \times 54 = 62,6 \text{ mL}$	à $t=0$	CV_2	CV_1	-	excès	à t_f	$\text{CV}_2 - \text{CV}_1$	0	CV_1	excès	1
à $t=0$	CV_2	CV_1	-	excès								
à t_f	$\text{CV}_2 - \text{CV}_1$	0	CV_1	excès								
2.1.1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C-O-C- C}_6\text{H}_5$ $\begin{array}{c} \\ \text{O} \end{array} \quad \begin{array}{c} \\ \text{O} \end{array}$	0,5										
2.1.2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C-O-C- C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-COO-C}_2\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$ $\begin{array}{c} \\ \text{O} \end{array} \quad \begin{array}{c} \\ \text{O} \end{array}$	0,75										
2.1.3	c- totale et exothermique.	0,5										
2.2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{HO}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,5										
2.3	Le chauffage sert à accélérer la réaction et le reflux sert à condenser les vapeurs qui s'échappent, dans le réfrigérant et les ramène au mélange réactionnel. Et ceci pour conserver la masse des réactifs et des produits durant le chauffage.	0,5										

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 :

Exercice 1 (7 points)

Propriétés d'un alcool

Les alcools sont des produits d'une grande importance industrielle et commerciale. Ils se prêtent à des réactions chimiques aussi nombreuses que variées et sont utilisés dans la synthèse de nombreux composés comme les esters.

Le but de cet exercice est d'étudier les propriétés chimiques d'un alcool (A) et sa réaction avec l'acide méthanoïque.

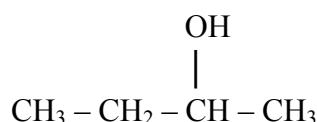
Donnée : Masse molaire en g.mol⁻¹ : M(H) = 1 ; M(C) = 12 ; M(O) = 16.

1. Propriétés chimiques de l'alcool (A)

On dispose d'un monoalcool saturé et non cyclique noté (A). L'analyse quantitative de (A) montre que le pourcentage massique en oxygène est % O = 21,62 %.

1.1. Montrer que la formule moléculaire de l'alcool (A) est C₄H₁₀O.

1.2. La formule semi-développée de l'alcool (A) est :



1.2.1. Indiquer la classe de l'alcool (A).

1.2.2. Donner son nom systématique.

1.2.3. Ecrire les formules semi-développées des trois autres alcools isomères de (A).

1.2.4. Justifier que la molécule de (A) est chirale.

1.2.5. Représenter selon Cram les deux énantiomères de (A).

1.3. L'oxydation ménagée de l'alcool (A) par une solution acidifiée de permanganate de potassium conduit à la formation d'un produit organique (B).

Corriger les propositions suivantes :

1.3.1. Le nom systématique de (B) est le butanal.

1.3.2. Le composé (B) donne avec le 2,4-DNPH des cristaux blancs.

2. Réaction de l'alcool (A) avec l'acide méthanoïque

On chauffe à reflux un mélange de 0,2 mol de l'alcool (A) avec 0,2 mol d'acide méthanoïque en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré comme catalyseur.

La réaction d'estérification est représentée par l'équation :



À un instant t l'équilibre est atteint. Le nombre de mole d'acide méthanoïque restant à l'équilibre est $n_{(\text{acide})} = 0,08 \text{ mol}$.

2.1. Ecrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de cette réaction d'estérification.

2.2. Déterminer le nombre de mole de chaque constituant du mélange réactionnel à l'équilibre.

2.3. Déduire la valeur de la constante d'équilibre K_c .

2.4. On répète la même expérience avec une seule modification : «sans l'ajout d'acide sulfurique concentré».

L'état d'équilibre est atteint à un temps t' . Choisir la bonne réponse. Justifier.

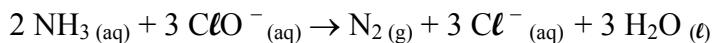
a. $t > t'$

b. $t = t'$

c. $t < t'$

Exercice 2 (6 points) Cinétique de l'oxydation de l'eau de Javel par l'ammoniac

En milieu aqueux, l'ammoniac (NH_3) réagit avec les ions hypochlorite (ClO^-), selon une réaction lente et totale d'équation :



Le but de cet exercice est d'étudier la cinétique de cette réaction.

- L'eau de Javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium ($\text{Na}^+ + \text{ClO}^-$).
- Le diazote gazeux N_2 est très peu soluble dans l'eau.

Document-1

1. Préparation d'une solution (S_1) d'eau de Javel

On prépare à partir d'une solution commerciale d'eau de Javel notée (S_0), un volume $V_1 = 250 \text{ mL}$ d'une solution (S_1) diluée 25 fois et de concentration molaire $C_1 = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$.

1.1. Déterminer le volume V_0 qu'il faut prélever de la solution (S_0) pour préparer la solution (S_1).

1.2. Choisir, du **document-2**, la verrerie nécessaire pour préparer la solution (S_1).

- | | |
|---|---|
| - Béchers : 100 mL, 250 mL et 500 mL | - Fioles jaugées : 100 mL, 250 mL et 500 mL |
| - Eprouvettes graduées : 5 mL, 10 mL et 25 mL | - Pipettes jaugées : 5 mL, 10 mL et 25 mL |

Document-2

2. Etude cinétique

À température constante $T = 27^\circ\text{C}$, on mélange un volume $V_1 = 200 \text{ mL}$ de la solution (S_1) d'eau de Javel de concentration $C_1 = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ avec un excès d'une solution d'ammoniac. Par une méthode appropriée, on détermine la quantité de matière de N_2 formé à différents instants t . Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau du **document-3** :

$t \text{ (min)}$	2	4	6	8	10	12	16
$n(\text{N}_2) (10^{-3}\text{mol})$	4,3	8,0	10,3	12,0	13,3	14,3	15,5

Document-3

- 2.1. Calculer le nombre de moles initial des ions hypochlorite ClO^- .
- 2.2. Vérifier si la date $t = 16 \text{ min}$ représente la fin de la réaction.
- 2.3. Tracer la courbe représentant la variation du nombre de moles de (N_2) en fonction du temps : $n_{(\text{N}_2)} = f(t)$ dans l'intervalle de temps $[0 - 16 \text{ min}]$. Prendre les échelles suivantes :
 - En abscisses : 1 cm pour 1 min ;
 - En ordonnées : 1 cm pour $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.
- 2.4. Déduire, graphiquement, la variation de la vitesse de formation de (N_2) en fonction du temps.
- 2.5. Choisir la bonne réponse. La vitesse de formation de (N_2) à un instant t donné notée $V_{(\text{N}_2)t}$, et la vitesse de disparition de (ClO^-) au même instant t notée $V_{(\text{ClO}^-)t}$ sont reliées par la relation :
 - a. $V_{(\text{ClO}^-)t} = 3 V_{(\text{N}_2)t}$.
 - b. $V_{(\text{ClO}^-)t} = \frac{V_{(\text{N}_2)t}}{3}$
 - c. $V_{(\text{ClO}^-)t} = V_{(\text{N}_2)t}$.
- 2.6. Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.
- 2.7. On reprend l'étude cinétique précédente en apportant une seule modification : on opère maintenant à une température T' supérieure à 27°C .
Préciser, dans cette étude, si la proposition suivante est vraie ou fausse :
Le nombre de moles de (N_2) formé à $t = 4 \text{ min}$ sera inférieur à $8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

Exercice 3 (7 points)

Dosage d'une solution d'acide éthanoïque

L'acide éthanoïque est un acide faible de formule CH_3COOH . A la température ambiante, c'est un liquide incolore d'odeur piquante et très miscible à l'eau.

On se propose dans cet exercice d'étudier le comportement de l'acide éthanoïque dans l'eau et de déterminer sa concentration molaire par dosage pH-métrique.

- Données :**
- Cette étude est réalisée à 25°C .
 - pK_a du couple $(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$.

1. Etude du comportement de l'acide éthanoïque dans l'eau

On dispose au laboratoire d'un flacon contenant une solution (S) d'acide éthanoïque de concentration molaire inconnue C_a .

1.1. Écrire l'équation de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau.

1.2. Soit α le degré de dissociation de l'acide éthanoïque dans l'eau, vérifier la relation suivante :

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

1.3. Montrer que la valeur de α est voisine de 0,04, sachant que le pH de la solution (S) est égal à 3,4.

1.4. En se basant sur la valeur de α , justifier que l'acide éthanoïque est un acide faible.

2. Dosage de la solution (S) d'acide éthanoïque

On introduit dans un bécher un volume $V_a = 20,0 \text{ mL}$ de la solution (S) d'acide éthanoïque et un certain volume d'eau distillée pour assurer une bonne immersion de l'électrode combinée du pH-mètre. On ajoute progressivement une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration molaire $C_b = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Un extrait des résultats expérimentaux est donné dans le **document-1** :

$V_b \text{ (mL)}$	0	5	10	15
pH	3,5	4,8	pH_E	11,2

Document-1

2.1. Choisir, de la liste du **document-2**, le matériel indispensable pour réaliser ce dosage.

- | | |
|--|---|
| - Fioles jaugées : 50 et 100 mL | - Bécher : 100 mL |
| - Eprouvettes graduées : 10, 20 et 50 mL | - Agitateur magnétique et son turbulent |
| - Burette graduée de 25 mL | - pH – mètre et son électrode combinée |
| - Balance de précision | |

Document-2

2.2. Ecrire l'équation de la réaction de dosage.

2.3. En se basant sur les espèces chimiques présentes dans le bécher à l'équivalence, préciser le point qui correspond à l'équivalence :

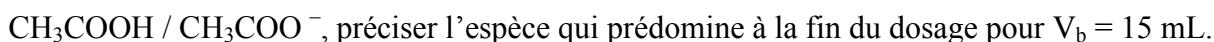


2.4. Déterminer la concentration molaire de la solution (S) en acide éthanoïque.

2.5. Tracer l'allure de la courbe représentant la variation du pH en fonction du volume de la base ajoutée, $\text{pH} = f(V_b)$ passant par les quatre points remarquables de l'extrait du tableau du **document-1**.

Prendre les échelles suivantes : En abscisses 1 cm = 1 mL ; En ordonnées 1 cm = 1 unité de pH.

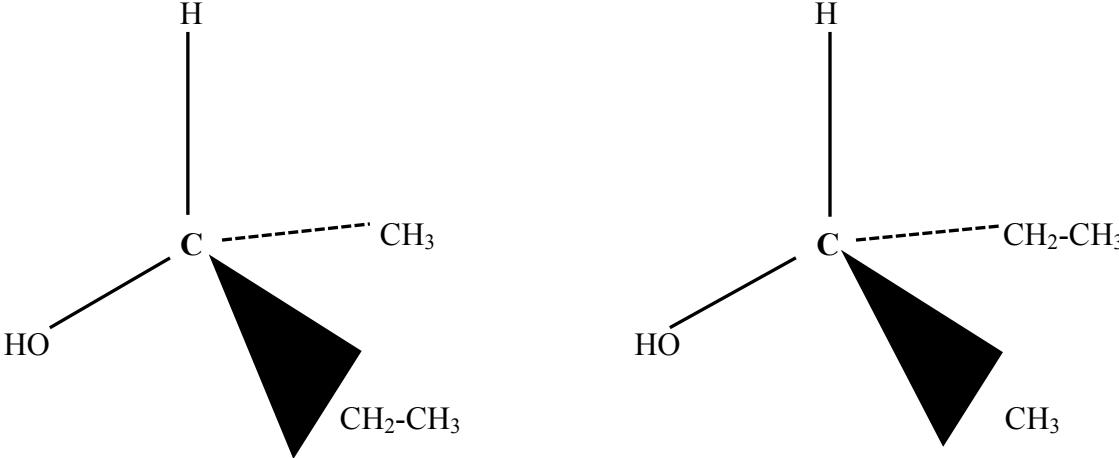
2.6. En se référant au **document-1** et en utilisant l'axe de prédominance des espèces du couple



أسس التصحيح في مادة الكيمياء

Exercice 1 (7 points)

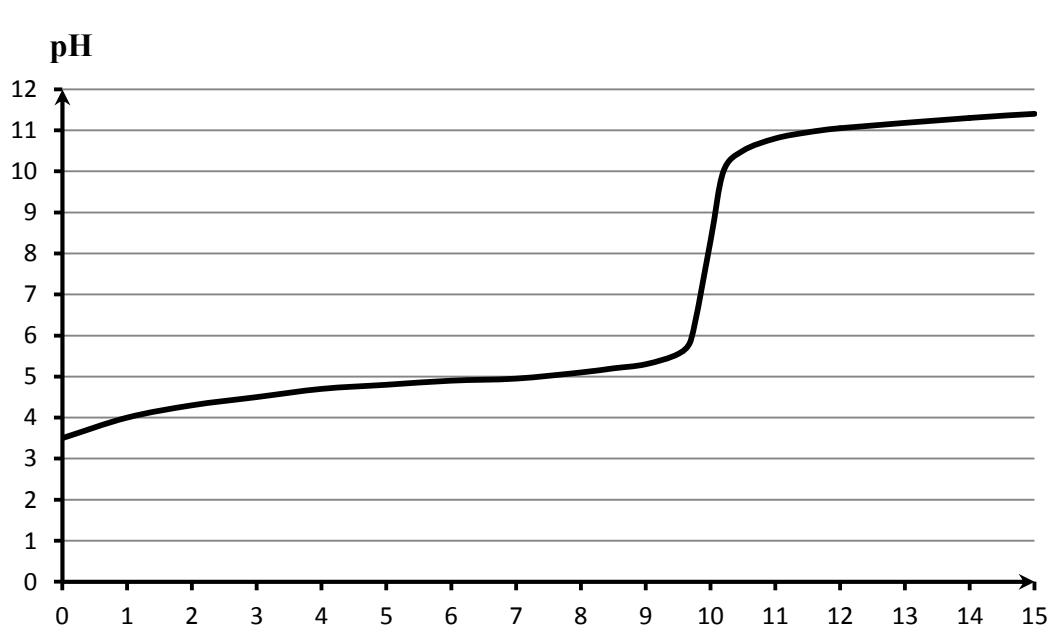
Propriétés d'un alcool

Partie	Corrigé	Note										
1.1	<p>La formule générale d'un alcool saturé et non cyclique est donné par $C_nH_{2n+2}O$. D'après la loi des proportions définies :</p> $\frac{16x1}{\% O} = \frac{12n + 2n + 2 + 16}{100}; \frac{16}{21,62} = \frac{14n + 18}{100}; n = 4$ <p>D'où la formule moléculaire de (A) est $C_4H_{10}O$</p>	0,75										
1.2.1	(A) est un alcool secondaire.	0,25										
1.2.2	Butan-2-ol	0,25										
1.2.3	<p>CH₃ - CH₂ - CH₂ - CH₂OH</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ <p>CH₃ - CH - CH₂OH</p>	0,75										
1.2.4	(A) est chiral car il possède un carbone asymétrique qui est le carbone 2 (lié à 4 substituants différents)	0,5										
1.2.5		0,75										
1.3.1	La butanone.	0,5										
1.3.2	(B) donne avec DNPH un précipité jaune-orangé (B) donne avec NaHSO ₃ des cristaux blancs	0,5										
2.1	$\text{HCOOH} + \text{HO} - \underset{\substack{ \\ \text{CH}_3}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{HCOO} - \underset{\substack{ \\ \text{CH}_3}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,75										
2.2	<p>Acide méthanoïque + (A) ⇌ (E) + H₂O</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td>A t = 0</td> <td>0,2 mol</td> <td>0,2 mol</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>A t_{éq}</td> <td>0,08 mol</td> <td>0,08 mol</td> <td>0,12 mol</td> <td>0,12 mol</td> </tr> </table>	A t = 0	0,2 mol	0,2 mol	0	0	A t _{éq}	0,08 mol	0,08 mol	0,12 mol	0,12 mol	1
A t = 0	0,2 mol	0,2 mol	0	0								
A t _{éq}	0,08 mol	0,08 mol	0,12 mol	0,12 mol								
2.3	$K_c = \frac{[E][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Acide}][\text{A}]} = \frac{(0,12/\text{V})^2}{(0,08/\text{V})^2} = \frac{(0,12)^2}{(0,08)^2} = 2,25$	0,5										
2.4	<p>c. t < t'</p> <p>Le catalyseur est un facteur cinétique, en absence du catalyseur la vitesse de la réaction diminue et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre sera plus grand.</p>	0,5										

Exercice 2 (6 points) Cinétique de l'oxydation de l'eau de Javel par l'ammoniac

Partie	Corrigé	Note																				
1.1	Dans une dilution le nombre de moles du soluté apporté se conserve : $n_0 = n_1; C_0 \times V_0 = C_1 \times V_1; F = \frac{C_0}{C_1} = \frac{V_1}{V_0}; V_0 = \frac{V_1}{F} = \frac{250}{25} = 10 \text{ mL.}$	0,5																				
1.2	la verrerie nécessaire pour préparer la solution (S_1) : Fiole jaugée de 250 mL, pipette jaugée de 10 mL (bécher 100 mL).	0,5																				
2.1	$n(\text{ClO}^-)$ initial = $C_1 \times V_1 = 0,25 \times 0,2 = 5,10^{-2} \text{ mol.}$	0,5																				
2.2	D'après le R.S. : $n(\text{ClO}^-)_0 / 3 = n(\text{N}_2)_{\infty}$; $n(\text{N}_2)_{\infty} = 5,10^{-2} / 3 = 16,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ Or à $t = 16 \text{ min}$ on a $n(\text{N}_2) = 15,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} < 16,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. Donc $t = 16 \text{ min}$ ne correspond pas à la fin de la réaction.	0,75																				
2.3	<p>$n(\text{N}_2) \cdot 10^{-3} \text{ mol}$</p> <table border="1"> <caption>Data points estimated from the graph</caption> <thead> <tr> <th>t (min)</th> <th>n(N₂) · 10⁻³ 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>8</td></tr> <tr><td>6</td><td>11</td></tr> <tr><td>8</td><td>13</td></tr> <tr><td>10</td><td>14.5</td></tr> <tr><td>12</td><td>15.5</td></tr> <tr><td>14</td><td>16.5</td></tr> <tr><td>16</td><td>17</td></tr> </tbody> </table>	t (min)	n(N₂) · 10⁻³ mol	0	0	2	4	4	8	6	11	8	13	10	14.5	12	15.5	14	16.5	16	17	1
t (min)	n(N₂) · 10⁻³ mol																					
0	0																					
2	4																					
4	8																					
6	11																					
8	13																					
10	14.5																					
12	15.5																					
14	16.5																					
16	17																					
2.4	<p>La vitesse instantanée de formation de N_2 est égale à la pente de la tangente menée à la courbe au point d'abscisse t.</p> <p>La pente de la tangente diminue à chaque point de la courbe alors la vitesse instantanée de formation de N_2 diminue au cours du temps.</p>	0,75																				
2.5	a. $V_{(\text{ClO}^-)_t} = 3 V_{(\text{N}_2)_t}$.	0,5																				
2.6	<p>Le temps de demi-réaction est le temps nécessaire au bout duquel la quantité de N_2 devient égale à la moitié de sa valeur maximale</p> <p>À $t_{1/2}$: $n(\text{N}_2)_{t_{1/2}} = n(\text{N}_2)_{\infty} / 2 = 16,6 \cdot 10^{-3} / 2 = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$</p> <p>Graphiquement $t_{1/2} = 4,3 \text{ min.}$</p>	1																				
2.7	<p>Faux.</p> <p>La température est un facteur cinétique lorsqu'elle augmente la vitesse de la réaction augmente alors le nombre de mole de N_2 à l'instant $t = 4 \text{ min}$ sera supérieur à $8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$</p>	0,5																				

Exercice 3 (7 points)
Dosage d'une solution d'acide éthanoïque

Partie	Corrigé	Note
1.1	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	0,5
1.2	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ à $t = 0$ C_a solvant 0 0 à $t_{\text{éq}}$ $C_a - C_a \alpha$ solvant $C_a \alpha$ $C_a \alpha$ d'après le tableau, on déduit que : $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{C_a \alpha}{C_a(1-\alpha)} = \frac{\alpha}{1-\alpha}$	0,75
1.3	D'après la relation : $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$; $3,4 - 4,8 = \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ $-1,4 = \log \frac{\alpha}{1-\alpha}$; $\frac{\alpha}{1-\alpha} = 10^{-1,4}$; $\alpha = 0,038 \approx 0,04$.	0,5
1.4	Comme $\alpha = 0,04 < 1$ donc l'acide éthanoïque réagit partiellement avec l'eau donc CH_3COOH est un acide faible.	0,25
2.1	Le matériel indispensable pour réaliser ce dosage : Bécher : 100 mL, burette graduée de 25 mL, pH - mètre et son électrode combinée et agitateur magnétique et son turbulent.	1
2.2	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,5
2.3	Les espèces chimiques présentes dans le bécher à l'équivalence sont : Na^+ (ion indifférent) ; H_2O (neutre) et CH_3COO^- (ion à caractère basique) donc $\text{pH}_E > 7$ alors le point qui correspond à l'équivalence est A ($V_{bE} = 10 \text{ mL}$; $\text{pH}_E = 8,3$).	0,75
2.4	À l'équivalence : $n(\text{CH}_3\text{COOH})$ introduit dans le bécher dans $V_a = n(\text{HO}^-)$ versé par la burette dans V_{bE} $C_a \times V_a = C_b \times V_{bE}$; $C_a = C_b \times V_{bE} / V_a = 2 \cdot 10^{-2} \times 10 \cdot 10^{-3} / 20 \cdot 10^{-3} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.	1
2.5		1
2.6	CH_3COOH prédomine $\xleftarrow{\hspace{1cm}}$ $\xrightarrow{\hspace{1cm}}$ CH_3COO^- prédomine $\text{pK}_a - 1$ pK_a $\text{pK}_a + 1$ pH 3,8 4,8 5,8 pH = 11,2 Pour $V_b = 15 \text{ mL}$; $\text{pH} = 11,2 > \text{pK}_a + 1 = 5,8$ alors CH_3COO^- est l'espèce prédominante.	0,75

مسابقة في مادة الكيمياء
المدة: ساعتان
الاسم:
الرقم:

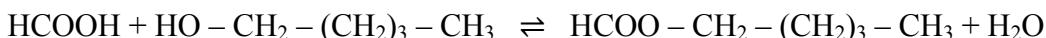
Cette épreuve est constituée de trois exercices. Elle comporte quatre pages numérotées de 1 à 4.
L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé.

Traiter les trois exercices suivants.

Exercice 1 (6 points)

Cinétique d'une réaction d'estérification

La réaction de synthèse du méthanoate de pentyle est une réaction lente et limitée dont l'équation est:



Le but de cet exercice est d'étudier la cinétique de cette réaction en dosant l'acide méthanoïque restant à différents instants t.

Données: L'étude est réalisée à 25°C.

Couple acide / base	H ₂ O / HO ⁻	CH ₃ COOH / CH ₃ COO ⁻	HCOOH / HCOO ⁻
pK _a	14	4,75	3,75

1. Etude de la réaction de dosage

Pour doser l'acide méthanoïque par une base convenable, on dispose des deux solutions basiques suivantes : Une solution d'hydroxyde de sodium (Na⁺ + HO⁻) et une solution d'éthanoate de sodium (CH₃COO⁻ + Na⁺). L'étude de la réaction de l'acide méthanoïque avec chacune de ces deux bases est représentée dans le document-1 :

Réaction	Caractéristiques		Constante de réaction
Ions HO ⁻ avec HCOOH	Rapide	Unique	K _{R1} = 1,78.10 ¹⁰
Ions CH ₃ COO ⁻ avec HCOOH	Rapide	Unique	K _{R2}
Document-1			

1.1. Calculer la constante de réaction K_{R2}.

1.2. En se référant au document-1, choisir laquelle des deux réactions est convenable pour réaliser le dosage. Justifier.

1.3. Ecrire l'équation de cette réaction de dosage.

2. Etude cinétique de la réaction d'estérification

On prépare dix tubes scellés contenant chacun 40 mmol d'acide méthanoïque et 40 mmol de pentan-1-ol.

À l'instant t = 0, on place ces tubes dans un bain- marie thermostaté.

À différents instants t, on dose l'acide restant. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau du document-2, où n_a est le nombre de moles d'acide restant à chaque instant t.

t (min)	2	4	6	10	14	18	24	t (équilibre)
n _a (mmol)	32	27,2	24,8	21,2	19,0	17,0	16,0	13,3

Document-2

- 2.1.** Tracer la courbe représentant la variation du nombre de moles d'acide restant en fonction du temps : $n_a = f(t)$, dans l'intervalle de temps [0 – 24 min].
Prendre les échelles suivantes : en abscisses : 1 cm pour 4 min ; en ordonnées : 1 cm pour 4 mmol.
- 2.2.** Préciser graphiquement la variation de la vitesse de disparition de l'acide au cours du temps.
- 2.3.** On reprend la même étude réalisée ci-haut en apportant une seule modification : quelques gouttes d'acide sulfurique concentré sont ajoutées à chaque tube.
Tracer, sur le même graphe de la **question 2.1**, l'allure de la courbe représentant la variation du nombre de moles d'acide restant en fonction du temps : $n_a = g(t)$. Justifier.
- 2.4.** On représente par n_{exp} le nombre de moles expérimental de l'ester formé à la fin de l'évolution du système réactionnel.
- 2.4.1.** Déterminer le nombre de moles théorique n_{theo} de l'ester formé.
- 2.4.2.** Choisir la valeur qui correspond à n_{exp} . Justifier.
- a. $n_{exp} = 40 \text{ mmol}$ b. $n_{exp} = 13,3 \text{ mmol}$ c. $n_{exp} = 26,7 \text{ mmol}$

Exercice 2 (7 points)

L'acide lactique

L'acide lactique peut être utilisé comme détartrant pour cafetières, lave-linges... Il possède également des propriétés bactéricides.

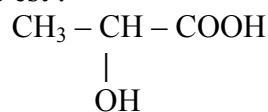
Le but de cet exercice est d'étudier sa structure et de déterminer son pourcentage massique dans un détartrant de commerce.

Données: - pKa (acide lactique / ion lactate) = 3,9

- M (acide lactique) = 90 g.mol⁻¹

1. Etude de l'acide lactique

La formule semi-développée de l'acide lactique est :



Pour chacune des propositions suivantes, justifier celle qui est correcte et corriger celle qui est fausse.

1.1. Le nom systématique de l'acide lactique est : acide 2-hydroxy-2-méthyléthanoïque.

1.2. L'acide lactique possède deux énantiomères.

1.3. L'oxydation ménagée catalytique de l'acide lactique avec le dioxygène donne un composé organique qui réagit avec le 2,4-D.N.P.H.

2. Préparation d'une solution diluée (S) d'acide lactique

On dispose d'un flacon contenant une solution commerciale (S_0) d'acide lactique.

Pour préparer un volume $V_S = 1,0 \text{ L}$ d'une solution (S) d'acide lactique, on prélève un volume $V_0 = 2,2 \text{ mL}$ de la solution commerciale (S_0)

Choisir de la liste **du document-1**, la verrerie la plus précise pour préparer la solution (S) :

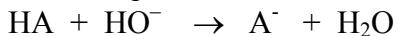
- | | |
|---|--|
| - Béchers : 100 mL, 250 mL et 500 mL | - Fioles jaugées : 100 mL, 500 mL et 1000 mL |
| - Eprouvettes graduées : 5 mL, 10 mL et 25 mL | - Pipettes jaugées : 5 mL, 10 mL et 25 mL |
| - Pipettes graduées : 1 mL et 5 mL | |

Document-1

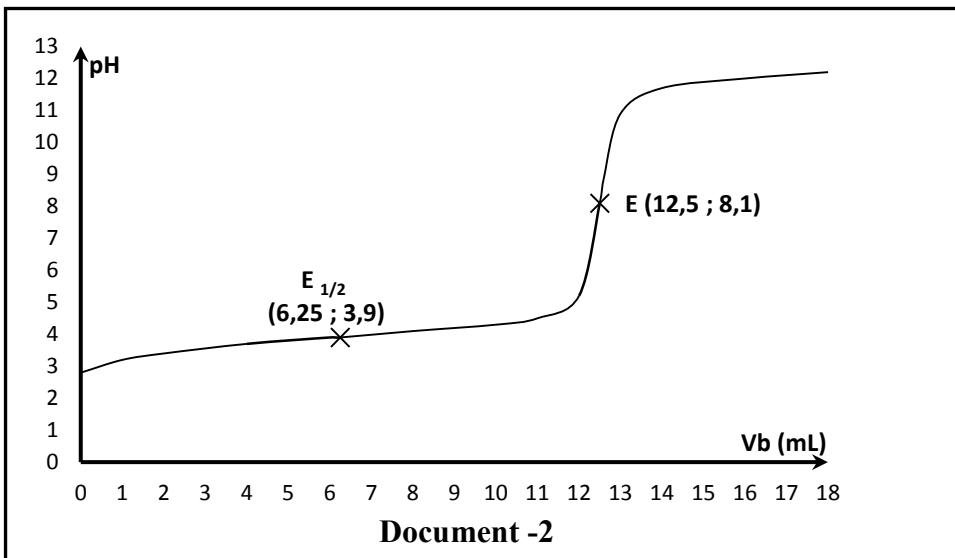
3. Dosage de la solution (S)

À 25°C, on réalise un dosage pH-métrique d'un volume $V_a = 25,0 \text{ mL}$ de la solution (S) par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration $C_b = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On y ajoute de l'eau distillée pour assurer l'immersion de l'électrode combinée du pH-mètre.

L'équation de la réaction de dosage de l'acide lactique noté HA est:



Le suivi de ce dosage permet d'obtenir la courbe $\text{pH} = f(V_b)$ du **document-2** :



3.1. En se référant à la courbe du **document-2**:

3.1.1. Dégager deux raisons qui montrent que l'acide lactique est un acide faible.

3.1.2. Vérifier que l'acide dosé est l'acide lactique.

3.2. Montrer que la concentration de la solution (S) en acide lactique est $C_a = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

3.3. Déterminer le pourcentage massique de la solution (S_0) en acide lactique sachant que la masse volumique de cette solution est $\rho_{(S_0)} = 1,2 \text{ g.mL}^{-1}$.

4. Action de l'acide lactique sur un dépôt de tartre

Données: - La formule chimique du tartre est $(\text{Ca}^{2+}, \text{CO}_3^{2-})$

$$- \text{pKa} (\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) = 6,4$$

$$- \text{pKa} (\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-) = 14$$

$$\text{pKa} (\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,3$$

$$\text{pKa} (\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}) = 0$$

L'action d'un excès d'acide lactique sur un dépôt de tartre produit une effervescence.

4.1. Placer sur un axe de pKa tous les couples acido-basiques mis en jeu au cours de cette réaction.

4.2. En se référant à l'axe de pKa, interpréter l'effervescence observée.

Exercice 3 (7 points)

Préparation d'un savon

Le savon, connu depuis longtemps, était utilisé comme médicament et comme agent purificateur plutôt que comme détergent.

Les corps gras comme l'oléine et l'hydroxyde de sodium sont les matières de base de la fabrication du savon.

Le but de cet exercice est de préparer une solution d'hydroxyde de sodium afin de préparer le savon.

Donnée : Masses molaires en g.mol⁻¹ : M_(NaOH) = 40 ; M_(oléate de sodium) = 304.

1. Préparation de la solution (S) d'hydroxyde de sodium

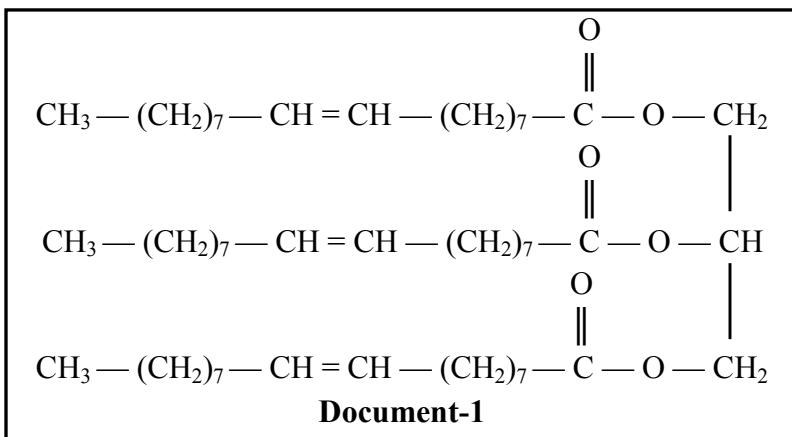
On dispose d'un flacon contenant des pastilles d'hydroxyde de sodium NaOH. On dissout une masse m d'hydroxyde de sodium dans l'eau distillée de façon à avoir une solution (S) de volume $V_S = 100,0 \text{ mL}$ et de concentration $C_b = 5,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

- 1.1. Calculer la masse m de NaOH nécessaire pour préparer la solution (S).
 - 1.2. Nommer le matériel indispensable pour préparer cette solution.

2. L'oléine

L'oléine est un triester préparé à partir de l'acide oléique et du glycérol.

La formule semi-développée de l'oléine est:



- 2.1.** En se référant au **document-1**, écrire la formule semi-développée :

- 2.1.1. De l'acide oléique.
 - 2.1.2. Du glycérol.

- ## **2.2.** Donner le nom systématique du glycérol.

3. Préparation d'un savon

On introduit dans un ballon un volume d'huile d'olive contenant 0,10 mol d'oléine et un excès de la solution (S) déjà préparée. On y ajoute ensuite quelques mL d'éthanol.

On chauffe à reflux ce mélange pendant 45 minutes. Après refroidissement du ballon, on récupère le savon formé, on le purifie et on le pèse ; on trouve une masse de 82,6 g.

- 3.1.** Ecrire l'équation de la réaction de préparation du savon.

- ### **3.2. Choisir la bonne réponse:**

- 3.2.1.** Le caractère de l'ion oléate est:

- Les deux caractéristiques de la réaction de saponification sont:

- 3.3.** Déterminer le rendement de cette réaction.

- 3.4.** L'ion oléate est une espèce dite amphiphile. Justifier.

Exercice 1 (6 points)

Cinétique d'une réaction d'estérification

Question	Réponse	Note																				
1.1	$K_{R_2} = 10^{pka(CH_3COOH / CH_3COO^-) - pka(HCOOH / HCOO^-)} = 10^{4.75 - 3.75} = 10^1 = 10$	0.5																				
1.2	Les deux réactions sont rapides et uniques, la réaction 2 est limitée car $K_{R_2} < 10^4$ alors que la réaction 1 est totale car $K_{R_1} > 10^4$. Ainsi la réaction entre les ions HO^- et HCOOH est convenable pour réaliser ce dosage.	0.75																				
1.3.	L'équation de cette réaction est: $\text{HCOOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$	0.5																				
2.1	<p>The graph shows the relationship between the concentration of reactant n_a (in mmol) on the y-axis and the volume V_b (in mL) on the x-axis. The curve $g(t)$ represents the concentration of reactant over time. Two tangents, T_1 and T_2, are drawn at specific points on the curve. The slope of T_1 is steeper than the slope of T_2, which indicates that the reaction rate is decreasing over time.</p> <table border="1"> <caption>Data points estimated from the graph</caption> <thead> <tr> <th>V_b (en mL)</th> <th>n_a (en mmol)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>40</td></tr> <tr><td>2</td><td>32</td></tr> <tr><td>5</td><td>26</td></tr> <tr><td>8</td><td>21</td></tr> <tr><td>10</td><td>20</td></tr> <tr><td>15</td><td>18</td></tr> <tr><td>20</td><td>16</td></tr> <tr><td>22</td><td>15</td></tr> <tr><td>25</td><td>14</td></tr> </tbody> </table>	V_b (en mL)	n_a (en mmol)	0	40	2	32	5	26	8	21	10	20	15	18	20	16	22	15	25	14	1
V_b (en mL)	n_a (en mmol)																					
0	40																					
2	32																					
5	26																					
8	21																					
10	20																					
15	18																					
20	16																					
22	15																					
25	14																					
2.2	La vitesse de disparition de HCOOH est égale à l'opposé de la pente de tangente à la courbe au point d'abscisse t . L'opposé de la pente de la tangente T_1 est plus grande que l'opposé de la pente de la tangente T_2 , donc la vitesse de disparition de HCOOH diminue au cours du temps.	0.75																				
2.3	Voir le graphe ci-dessus. L'acide sulfurique est un catalyseur qui accélère la vitesse de la réaction. A chaque instant t de l'intervalle $[0-24 \text{ min}]$, on a : $n_a(t)$ avec catalyseur $< n_a(t)$ sans catalyseur	1																				
2.4.1.	Si la réaction est totale $R(\text{acide}) = R(\text{alcool}) = 40$ Par stoichiométrie de la réaction d'estérification : $n(\text{ester})_{\text{theo}} = n(\text{HCOOH})_0 = 40 \text{ mmol}$.	0.5																				
2.4.2.	A t équilibre $n(\text{acide consommé}) = n(\text{ester formé}) = 40 - n(\text{acide restant})$ $n(\text{ester formé}) = 40 - 13,3 = 26,7 \text{ mmol}$ C'est la réponse c.	1																				

Exercice 2 (7 points)
L'acide lactique

Question	Réponse	Note
1.1	Faux, c'est l'acide 2-hydroxypropanoïque	0.5
1.2	Vrai, car sa molécule est chirale renfermant le carbone n° 2 asymétrique	0.5
1.3	Vrai, car l'oxydation ménagée de l'acide lactique conduit à la formation d'un groupement carbonyle (cétone)	0.5
2	Pipette graduée de 5 mL, fiole jaugée de 1000 mL, (bécher de 100mL)	0.5
3.1.1	L'acide lactique est un acide faible car la courbe pH = f (V) présente 2 points d'inflexion et le pH du point d'équivalence est supérieur à 7,0.	1
3.1.2	Graphiquement, à la demi-équivalence pH = 3,9 = pKa (acide lactique / ion lactate) alors l'acide dosé est l'acide lactique.	0.75
3.2	A l'équivalence : n(HO ⁻) ajouté = n(HA) apporté dans le bêcher $C_b \cdot V_{bE} = C_a \cdot V_a$ D'où : $C_a = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{V_a} = \frac{5,0 \cdot 10^{-2} \cdot 12,5}{25} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.	1
3.3	Dans une dilution, n(soluté) apporté ne change pas : $C_o \cdot V_o = C_a \cdot V_s$ D'où $C_o = \frac{C_a \cdot V_s}{V_o} = \frac{2,5 \cdot 10^{-2} \cdot 1000}{2,2} = 11,36 \text{ mol.L}^{-1}$ Le pourcentage massique est : $\% \text{ en masse} = \frac{\text{masse soluté}}{\text{masse de la solution}} \times 100 = \frac{C_o \cdot V_0 \cdot M(\text{acide lactique}) \times 100}{\rho_{(s0)} \cdot V_0} =$ $\frac{C_o \cdot M(\text{acide lactique}) \times 100}{\rho_{(s0)} \text{ en g/L}} = \frac{11,36 \times 90 \times 100}{1200} = 85,2 \%$	1
4.1		0.5
4.2	Une réaction se produit entre l'acide lactique (HA) et les ions carbonate (CO ₃ ²⁻) conduisant à la formation des ions HCO ₃ ⁻ . Ces ions réagissent avec l'excès de HA produisant du CO ₂ gazeux responsable de l'effervescence observée	0.75

Exercice 3 (7 points)**Préparation d'un savon**

Question	Réponse	Note
1.1	$m = n(\text{NaOH}) \times M(\text{NaOH}) = C_b \times V_s \times M = 5 \times 0,1 \times 40 = 20 \text{ g}$	0.75
1.2	Le matériel indispensable: balance de précision ; fiole jaugée de 100 mL.	0.5
2.1.1	la formule semi-développée de l'acide oléique est: <chem>CH3-(CH2)7-CH=CH-(CH2)7-COOH</chem>	0.5
2.1.2	la formule semi-développée du glycérol est: <chem>CH2OH-CHOH-CH2OH</chem>	0.5
2.1	Le non systématique du glycérol est: propan-1,2,3-triol	0.5
3.1	L'équation de cette réaction est : $\begin{array}{c} \text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{COO}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{COO}-\text{CH} + 3(\text{Na}^+ + \text{HO}^-) \rightarrow 3(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}^- + \text{Na}^+) + \text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{COO}-\text{CH}_2 \end{array}$	1
3.2.1	b	0.5
3.2.2	b	0.5
3.3	Rendement de cette réaction : $R = \frac{n(\text{savon}) \text{ exp érimental}}{n(\text{savon}) \text{ théorique}} = \frac{n_1}{n_2}$ <p>avec $n_1 = m(\text{savon}) \text{ expérimental} / M(\text{oléate de sodium}) = 82,6 / 304 = 0,27 \text{ mol}$ et $n_2 = 3 \cdot n(A) \text{ initial} = 3 \cdot 0,10 = 0,30 \text{ mol}$. D'où $R = 0,90$ soit un rendement de 90%.</p>	1
3.4	Le savon est formé d'une queue lipophile et d'une tête hydrophile	0.5
3.5	Le savon est peu soluble dans l'eau : $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}_{(s)} \rightleftharpoons \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}^- + \text{Na}^+$ La présence d'un excès d'ions Na^+ dans l'eau de mer déplace l'équilibre dans le sens 2, sens qui favorise la formation du savon solide ; par conséquent le pouvoir nettoyant du savon diminue.	0.75

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)

Etude d'un alcool (A)

Les alcools sont des composés organiques qui possèdent de nombreuses utilisations médicales et industrielles.

Le but de cet exercice est d'identifier un monoalcool (A) à chaîne carbonée saturée et non cyclique et d'étudier certaines de ses propriétés chimiques.

Données :

- Masses molaires en g.mol⁻¹ : M(H) = 1 ; M(C) = 12 ; M(O) = 16
- Masse volumique de l'acide éthanoïque : ρ = 1,06 g.mL⁻¹.

1. Identification de l'alcool (A)

L'analyse élémentaire d'un échantillon de l'alcool (A) montre que le pourcentage en masse d'oxygène est 21,62%.

1.1. Montrer que la formule moléculaire de l'alcool (A) est C₄H₁₀O.

1.2. Pour identifier l'alcool (A), on réalise les expériences du **document-1**.

Expérience 1 : L'alcool (A) est traité par une solution acidifiée de dichromate de potassium (2K⁺ + Cr₂O₇²⁻). Le milieu réactionnel de couleur orange devient vert et il se forme un composé organique (B).

Expérience 2 : Une solution de 2,4-DNPH est ajoutée à un échantillon de (B). Un précipité jaune-orangé se forme.

Expérience 3 : Un échantillon de (B) est doucement chauffé avec une solution bleue de liqueur de Fehling. La solution reste bleue et aucun précipité n'est observé.

Document-1

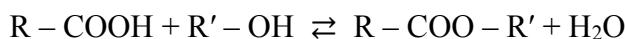
En se basant sur les résultats de chacune des trois expériences du **document-1**, justifier que l'alcool (A) est le butan-2-ol.

1.3. Vérifier que la molécule de butan-2-ol est chirale.

1.4. Représenter, selon Cram, les deux énantiomères du butan-2-ol.

2. Réaction de l'alcool (A) avec l'acide éthanoïque

Les alcools réagissent avec les acides carboxyliques suivant l'équation générale :



On chauffe à reflux un mélange contenant 0,10 mol de butan-2-ol, un volume V = 5,7 mL d'acide éthanoïque pur et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

2.1. Ecrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de la réaction qui a lieu. Donner le nom systématique de l'ester formé.

2.2. Choisir, de la liste suivante, le matériel nécessaire pour réaliser le montage du chauffage à reflux : Chauffe ballon, ballon à fond rond, burette graduée, bêcher de 100 mL, réfrigérant.

2.3. Indiquer l'intérêt du chauffage à reflux dans cette synthèse.

2.4. Après un certain temps t, on arrête le chauffage, on refroidit le milieu réactionnel et on dose l'acide éthanoïque restant ; on trouve 0,06 mol.

2.4.1. Montrer que le nombre de moles initial de l'acide éthanoïque est de 0,10 mol.

2.4.2. Recopier et compléter le tableau suivant :

	$\text{R} - \text{COOH}$	$+ \text{R}' - \text{OH}$	\rightleftharpoons	$\text{R} - \text{COO} - \text{R}' + \text{H}_2\text{O}$
A l'instant t_0	0,10 mol	0,10 mol		0
A l'instant t	0,06 mol			0

2.4.3. Préciser si l'équilibre est atteint à l'instant t, sachant que la constante d'équilibre de cette réaction est $K_c = 2,3$.

Exercice 2 (7 points)

Cinétique d'une réaction

L'aspirine est l'un des médicaments les plus utilisés dans le monde.

L'objectif de cet exercice est d'étudier la préparation de l'aspirine et de réaliser l'étude cinétique de sa réaction avec l'ion bicarbonate.

Donnée : Masse molaire de l'aspirine : $M_{(\text{Asp})} = 180 \text{ g.mol}^{-1}$

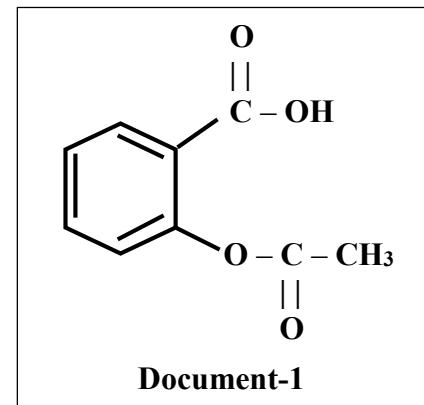
1. Préparation de l'aspirine

L'aspirine peut être préparée à partir de l'acide salicylique et de l'anhydride éthanoïque.

La formule de l'aspirine est donnée dans le **document-1**.

1.1. Recopier la formule semi-développée de l'aspirine, encadrer et nommer ses groupes fonctionnels.

1.2. Ecrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de la réaction de préparation de l'aspirine.



2. Etude cinétique

L'aspirine ($\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$) réagit lentement avec les ions bicarbonate (HCO_3^-) selon une réaction considérée totale et représentée par l'équation suivante :



Un volume $V_1 = 10 \text{ mL}$ d'une solution de bicarbonate de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$) de concentration $C_1 = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ est versé dans un ballon fermé contenant une masse égale à 460 mg d'aspirine.

Par une méthode appropriée, on détermine à chaque instant t le nombre de moles de dioxyde de carbone formé à une température constante T.

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

Temps (s)	50	100	150	200	250	300	350	400	500	600
$n(\text{CO}_2) (10^{-4} \text{ mol})$	11,50	17,75	21,00	22,75	23,75	24,50	25,00	25,25	25,55	25,55

Document-2

2.1. Montrer que l'aspirine est le réactif limitant.

2.2. Tracer la courbe représentant la variation du nombre de moles de dioxyde de carbone en fonction du temps : $n(\text{CO}_2) = f(t)$ dans l'intervalle de temps [0 – 500s]. Prendre les échelles suivantes :

En abscisses : 1 cm pour 50 s et en ordonnées : 1 cm pour $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

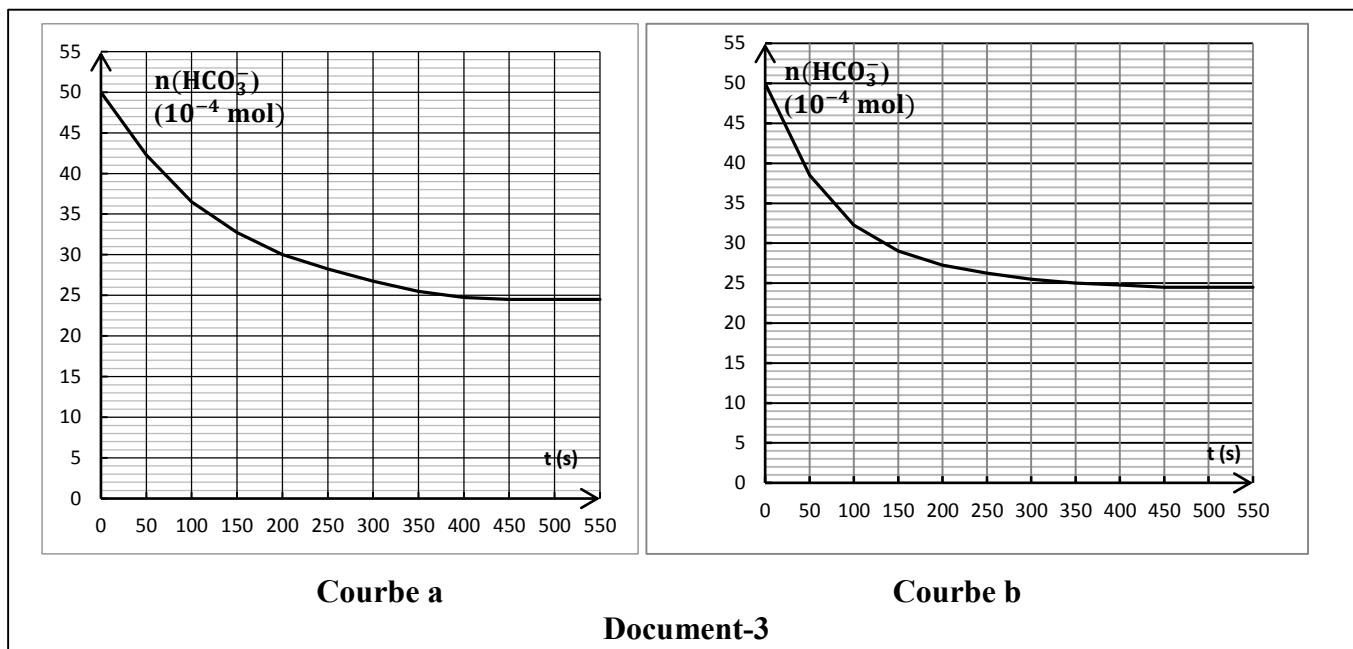
2.3. Déduire graphiquement la variation de la vitesse de formation de CO_2 en fonction du temps.

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

2.5. Montrer qu'à la date de demi-réaction ($t_{1/2}$) : $n(\text{HCO}_3^-)_{t_{1/2}} = n_0(\text{HCO}_3^-) - \frac{n_0(\text{Asp})}{2}$

Où $n_0(\text{HCO}_3^-)$ est le nombre de moles initial des ions HCO_3^- et $n_0(\text{Asp})$ est le nombre de moles initial de l'aspirine.

2.6. Considérer les deux courbes données dans le **document-3**, déduire celle qui correspond à $n(\text{HCO}_3^-) = f(t)$.



Exercice 3 (6 points)

Solutions Acides et basiques

On dispose de 3 flacons contenant deux solutions d'acides faibles notées solution (1), solution (2) et d'une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) notée solution (3). Les indications des 3 flacons sont données dans le **document-1**.

Solution (1)	Solution (2)	Solution (3)
Monoacide HA_1 $C_1 = ?$ $\text{pH}_1 = 2,6$	Monoacide HA_2 $C_2 = ?$ $\text{pH}_2 = 2,7$	$(\text{Na}^+ + \text{HO}^-)$ $C_3 = 4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ $\text{pH}_3 = 12,6$

Document-1

Le but de cet exercice est d'étudier la force de ces deux acides.

Données : - L'étude est effectuée à $T = 25^\circ\text{C}$.
- $K_e = 10^{-14}$

1. Etude du comportement des acides et de la base

1.1. Vérifier que l'hydroxyde de sodium est une base forte.

1.2. On dilue **dix fois** chacune des deux solutions (1) et (2), on obtient respectivement les deux solutions (A) et (B). La mesure du pH des deux solutions obtenues est donnée dans le **document-2**.

Solution (A)	Solution (B)
Monoacide HA_1 $\text{pH}_A = 3,1$	Monoacide HA_2 $\text{pH}_B = 3,2$

Document-2

Choisir, du **document-3**, le lot le plus convenable pour préparer la solution (A) à partir de la solution (1). Justifier.

Lot 1	Lot 2	Lot 3
Pipette jaugée 10,0 mL Fiole jaugée 1000,0 mL Bécher 50 mL	Pipette jaugée 5,0 mL Fiole jaugée 50,0 mL Bécher 50 mL	Eprouvette graduée 10,0 mL Fiole jaugée 50,0 mL Bécher 50 mL
Document-3		

1.3. Vérifier, en se référant aux **documents 1 et 2**, que les deux acides HA_1 et HA_2 sont des acides faibles.

1.4. Ecrire l'équation de la réaction de HA_1 avec l'eau.

2. Dosage de la solution (1)

On introduit un volume $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de la solution (1) dans un bécher, on y ajoute un certain volume d'eau distillée pour une immersion convenable de l'électrode du pH-mètre. On ajoute progressivement dans le bécher, la solution (3) d'hydroxyde de sodium de concentration $C_3 = 4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le volume de la solution basique ajouté pour atteindre l'équivalence est $V_{\text{bE}} = 25,0 \text{ mL}$.

2.1. Ecrire l'équation de la réaction de dosage.

2.2. Déterminer la concentration C_1 de la solution (1).

2.3. A l'équivalence, l'ion A_1^- prédomine HA_1 dans la solution. Déduire des valeurs suivantes, celle qui correspond au pK_a du couple HA_1/A_1^- , sachant que le pH à l'équivalence est égal à 8,0.

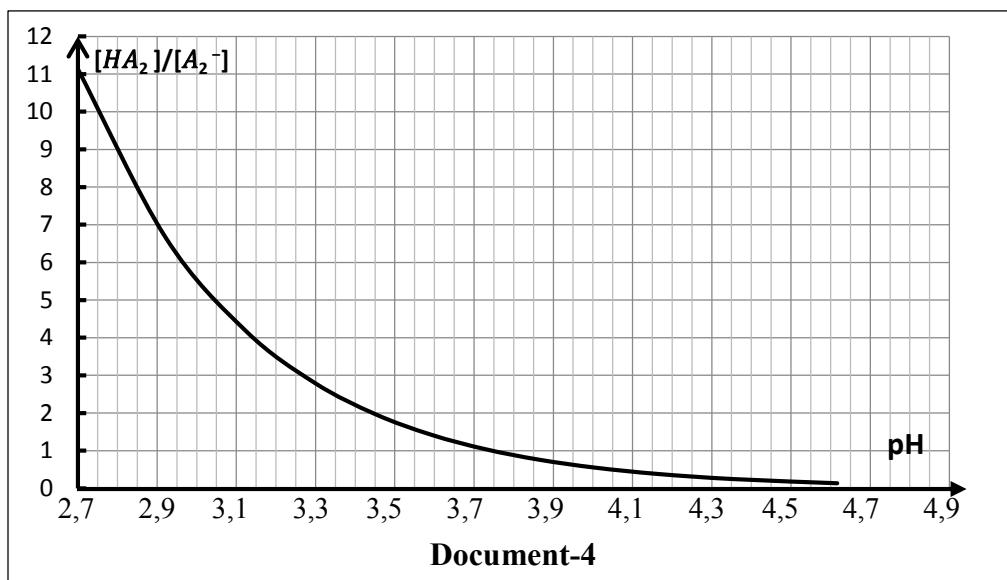
a. 3,9

b. 8,0

c. 10,0

3. Détermination du pK_a du couple HA_2/A_2^-

Le **document-4** montre la variation du rapport $\frac{[\text{HA}_2]}{[\text{A}_2^-]}$ en fonction de pH durant l'addition de la solution (3) à un volume V_2 de la solution (2).



3.1. En se basant sur le **document-4**, montrer que la valeur de pK_a du couple HA_2/A_2^- est 3,75.

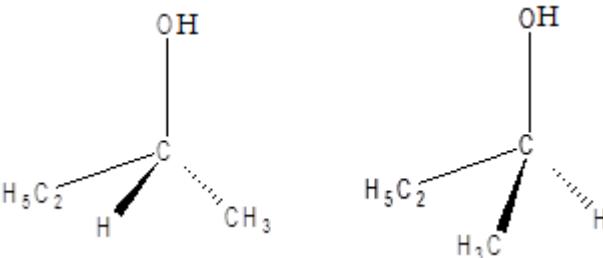
3.2. Préciser, parmi les trois propositions suivantes, celle qui correspond à C_2 .

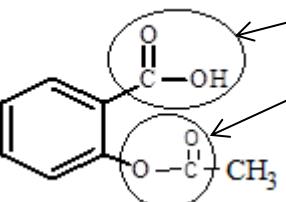
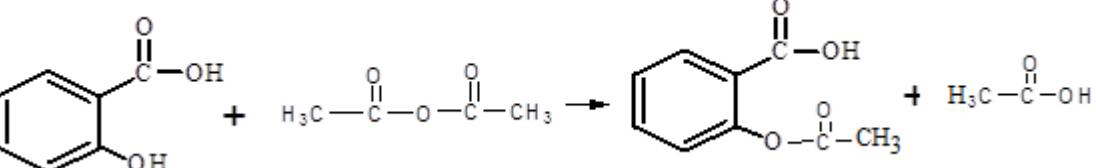
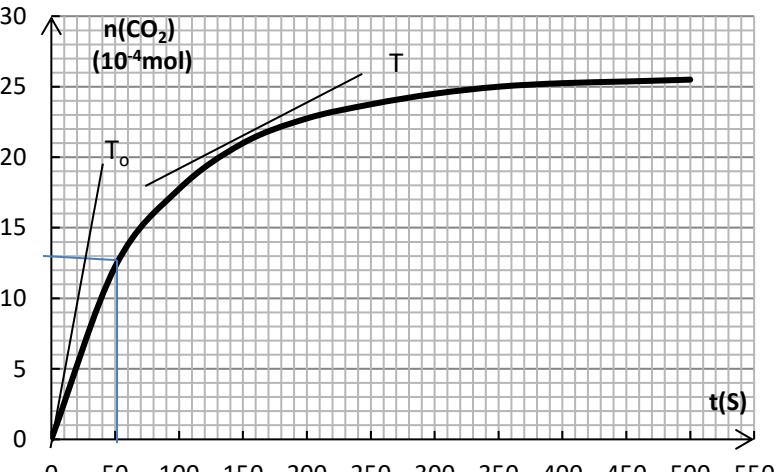
a. $C_2 > C_1$

b. $C_2 = C_1$

c. $C_2 < C_1$.

أسس التصحيح في مادة الكيمياء

Exercice 1 (7 points)		Etude d'un alcool (A)													
Partie de la Q.	Réponses		Note												
1.1	<p>La formule générale du monoalcool à chaîne carbonée saturée et non cyclique est $C_nH_{2n+2}O$ $\frac{M(A)}{100} = \frac{16}{\%O}$ avec $M(A) = 14n + 18$ et $\%O = 21,62\%$ Alors $n = 4$ par suite la formule moléculaire de (A) est $C_4H_{10}O$</p>		0,5												
1.2	<p>De l'expérience 1 : (A) est oxydé alors on déduit que l'alcool étudié n'est pas un alcool tertiaire, il est un alcool primaire ou secondaire. De l'expérience 2 : la formation du précipité jaune orangé indique que le composé (B) possède un groupe carbonyle, (aldéhyde ou cétone) De l'expérience 3 : on déduit que (B) est une cétone car il n'a pas réagi avec la liqueur de Fehling ; Alors (A) est un alcool secondaire c'est le butan-2-ol.</p>		1												
1.3	<p>La molécule de butan-2-ol contient un carbone asymétrique (carbone tétraédrique lié à 4 atomes ou groupe d'atomes différents) alors cette molécule est chirale.</p>		0,5												
1.4			0,75												
2.1	<p>l'équation de la réaction est : $CH_3 - CHOH - CH_2 - CH_3 + CH_3 - COOH \rightleftharpoons \begin{matrix} CH_3 - C - O - CH - CH_2 - CH_3 \\ \qquad \\ O \qquad CH_3 \end{matrix} + H_2O$ le nom de l'ester formé : Ethanoate de 1-méthylpropyle.</p>		1												
2.2	<p>Le matériel nécessaire pour réaliser le montage du chauffage à reflux : Chauffe ballon, ballon à fond rond et réfrigérant.</p>		0,75												
2.3	<p>L'intérêt du chauffage à reflux c'est d'accélérer la réaction et éviter la perte des réactifs ou des produits.</p>		0,5												
2.4.1	$n(\text{alcool})_{\text{initial}} = \frac{m(\text{alcool})_{\text{initial}}}{M(\text{alcool})} = \frac{V(\text{alcool}).\rho(\text{alcool})}{M(\text{alcool})} = \frac{5,7 \times 1,06}{60} = 0,10 \text{ mol}$		0,5												
2.4.2	<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td></td> <td>$R - COOH$</td> <td>$+ R' - OH \rightleftharpoons R - COO - R' + H_2O$</td> <td></td> </tr> <tr> <td>A l'instant t_0</td> <td>0,10 mol</td> <td>0,10 mol</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>A l'instant t</td> <td>0,06 mol</td> <td>0,06 mol</td> <td>0,04 mol</td> </tr> </table>			$R - COOH$	$+ R' - OH \rightleftharpoons R - COO - R' + H_2O$		A l'instant t_0	0,10 mol	0,10 mol	0	A l'instant t	0,06 mol	0,06 mol	0,04 mol	0,75
	$R - COOH$	$+ R' - OH \rightleftharpoons R - COO - R' + H_2O$													
A l'instant t_0	0,10 mol	0,10 mol	0												
A l'instant t	0,06 mol	0,06 mol	0,04 mol												
2.4.3	$Q_r = \frac{[\text{ester}] \times [\text{eau}]}{[\text{alcool}] \times [\text{acide}]} = \frac{\frac{0,04^2}{V^2}}{\frac{(0,06)^2}{V^2}} = 0,44 < K_c$; alors l'équilibre n'est atteint à l'instant t.		0,75												

Exercice 2 (7 points)		Cinétique d'une réaction	
Partie de la Q.		Réponses	Note
1.1		 <p>groupe carboxyle groupe ester</p>	1
1.2			1
2.1		$n(HCO_3^-) = C \times V = 0,5 \times 0,01 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$; $R(HCO_3^-) = 50 \times 10^{-4}$ $n(Asp) = \frac{m(Asp)}{M(Asp)} = \frac{0,460}{180} = 25,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$; $R(Asp) = 25,5 \times 10^{-4}$ $R(HCO_3^-) > R(Asp)$ alors l'aspirine est le réactif limitant.	0,75
2.2	la courbe $n(CO_2) = f(t)$		1
2.3	la vitesse de formation de CO_2 est égale à la pente de la tangente à la courbe au point d'abscisse t . pente de la tangente $T_o >$ pente de la tangente T alors la vitesse de formation de CO_2 diminue avec le temps.		0,75
2.4	le temps de demi-réaction est la durée nécessaire pour la formation de la moitié de la quantité maximale de CO_2 $n(CO_2)_{max} = n_0(Asp) = 25,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ $n(CO_2)_{t1/2} = 25,5 \times 10^{-4}/2 = 12,75 \times 10^{-4} \text{ mol}$ Graphiquement $t^{1/2} = 55 \text{ s}$.		1

2.5	A tout instant: $n(\text{HCO}_3^-)_{\text{restant}} = n_0(\text{HCO}_3^-) - n(\text{HCO}_3^-)_{\text{réagit}}$ d'après RS : $n(\text{HCO}_3^-)_{\text{réagit}} = n_0(\text{Asp})$ à $t_{1/2}$: $n(\text{HCO}_3^-)_{\text{réagit}} = \frac{n_0(\text{Asp})}{2}$ donc $n(\text{HCO}_3^-)_{t_{1/2}} = n_0(\text{HCO}_3^-) - \frac{n_0(\text{Asp})}{2}$	0,75
2.6	La courbe représentant $n(\text{HCO}_3^-) = f(t)$ commence par $n_0 = 50 \times 10^{-4} \text{ mol}$, $n(\text{HCO}_3^-)_{t_{1/2}} = n_0(\text{HCO}_3^-) - \frac{n_0(\text{Asp})}{2} = 50 \times 10^{-4} - \frac{25,5 \times 10^{-4}}{2} = 37,25 \times 10^{-4} \text{ mol}$ avec $t_{1/2} = 55 \text{ s}$ par suite la courbe b	0,75

Exercice 3 (6 points)		Solutions Acides et basiques	
Partie de la Q.	Réponses	Note	
1.1	$14 + \log C_3 = 14 + \log 4 \times 10^{-2} = 12,6 = \text{pH}$ alors l'hydroxyde de sodium est une base forte.	0,75	
1.2	Durant la dilution, le nombre de moles du soluté apporté se conserve $\frac{C_1}{C_A} = \frac{V_A}{V_1} = 10$ $\Rightarrow V_A = 10 \times V_1$; avec V_A = volume de la fiole jaugée et V_1 = volume de la pipette; alors lot 2 est le plus convenable (pipette de 5 mL et fiole jaugée de 50 mL)	1	
1.3	Pour la solution (1); quand la solution est diluée 10 fois, pH augmente mais moins d'une unité ($3,5 - 2,6 = 0,5$) alors HA_1 est un acide faible. l'augmentation de pH dans la solution (2) est aussi moins d'une unité par dilution de 10 fois, alors l'acide HA_2 est aussi un acide faible.	0,75	
1.4	$\text{HA}_1 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}_1^- + \text{H}_3\text{O}^+$	0,5	
2.1	l'équation de la réaction du dosage : $\text{HA}_1 + \text{HO}^- \rightarrow \text{A}_1^- + \text{H}_2\text{O}$	0,5	
2.2	A l'équivalence: $n(\text{HA}_1)$ introduit dans le bêcher = $n(\text{HO}^-)$ versé à l'équivalence $C_1 \times V_1 = C_3 \times V_E$; alors la concentration de la solution (1) est : $C_1 = \frac{C_3 \times V_E}{V_1} = \frac{4 \times 10^{-2} \times 25}{20} = 5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.	1	
2.3	Puisque les ions A_1^- prédomine alors $\text{pH} > \text{pKa} + 1$ par suite $\text{pKa} < \text{pH} - 1$ pour $\text{pH} = 8,0$, pKa sera plus petit que $8 - 1 = 7 \Rightarrow \text{pKa} = 3,9$ réponse (a)	0,5	
3.1	D'après la relation $\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{A}_2^-]}{[\text{HA}_2]}$ Pour $\frac{[\text{A}_2^-]}{[\text{HA}_2]} = 1$ le $\text{pH} = \text{pKa}$ du couple $\text{HA}_2 / \text{A}_2^-$ d'après le graphe pour $\frac{[\text{HA}_2]}{[\text{A}_2^-]} = 1$ le $\text{pH} = 3,75$; donc le pKa du couple $\text{HA}_2 / \text{A}_2^- = 3,75$	0,5	
3.2	HA_2 est un acide plus fort que HA_1 (car $\text{pKa}(\text{HA}_2 / \text{A}_2^-) < \text{pKa}(\text{HA}_1 / \text{A}_1^-)$ $\text{pH}_1 < \text{pH}_2$, la concentration des ions $\text{H}_3\text{O}^+ [\text{H}_3\text{O}^+]$ dans la solution (1) est plus grande que celle présente dans la solution (2) malgré que HA_2 est un acide plus fort que HA_1 : ceci peut être expliqué par le fait que la concentration C_1 est plus grande que la concentration C_2 La réponse est alors (c)	0,5	

مسابقة في مادة الكيمياء
المدة: ساعتان

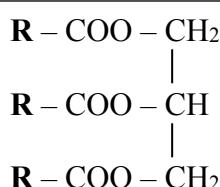
Cette épreuve est constituée de trois exercices. Elle comporte quatre pages numérotées de 1 à 4.
L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé.

Traiter les trois exercices suivants :

Exercice 1 (7 points)

Du beurre à un composé parfumé

La butyrine ou tributyrate de glycéryle est un triglycéride présent dans le beurre.
La formule générale d'un triglycéride est donnée dans le **document-1**.



Document-1

Le but de cet exercice est d'étudier la préparation d'un composé organique utilisé en parfumerie à partir du beurre.

Données : Masses molaires en g.mol⁻¹ : M(C) = 12 ; M(H) = 1 ; M(O) = 16
R est un radical alkyle de formule C_nH_{2n+1}

1. Structure de la butyrine

En se référant au **document-1** :

- 1.1. Montrer que la formule de **R** est C₃H₇, sachant que la masse molaire de la butyrine est M = 302 g.mol⁻¹.
- 1.2. Ecrire la formule semi-développée de la butyrine.

2. Synthèse d'un ester (E)

La butyrine peut être utilisée pour fabriquer un ester (E) utilisé en parfumerie selon les réactions données dans le **document-2**.

Réaction 1: Butyrine + 3 (Na⁺ + HO⁻) → 3 (C₃H₇ – COO⁻ + Na⁺) + (G) **(Réaction de saponification)**

Réaction 2 : C₃H₇ – COO⁻ + H₃O⁺ → C₃H₇ – COOH + H₂O

Réaction 3 : C₃H₇ – COOH + propan - 2 - ol ⇌ (E) + H₂O **(Réaction d'estérification)**

Document-2

- 2.1. En se référant au **document-2**, préciser si chacune des propositions suivantes est vrai ou fausse.
 - 2.1.1. Le nom systématique du composé (G) est le glycérol.
 - 2.1.2. L'ion C₃H₇ – COO⁻ est amphiphile.
 - 2.1.3. La solution de butanoate de sodium (C₃H₇ – COO⁻ + Na⁺) est neutre.
 - 2.1.4. La **réaction 2** est une réaction acido-basique.
- 2.2. Ecrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de la **réaction 3**. Donner le nom systématique de (E).
- 2.3. Préciser si la molécule du composé (E) est chirale.

3. Etude de la réaction 3

Le rendement de la réaction d'estérification (**réaction 3**), à partir d'un mélange équimolaire de $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{COOH}$ et de propan-2-ol est de 60 %.

3.1. Proposer un moyen pour augmenter le rendement de cette réaction en conservant les mêmes réactifs.

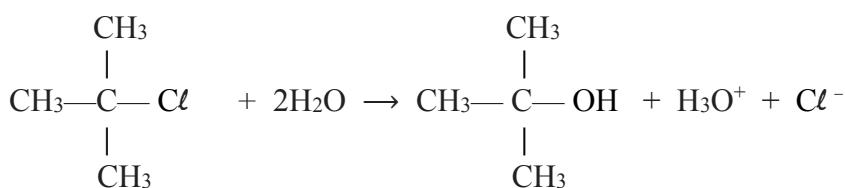
3.2. Cette réaction est rendue totale en remplaçant l'un des réactifs par son dérivé chloré.

Ecrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de cette réaction.

Exercice 2 (6 points)

Cinétique de l'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle

Le 2-chloro-2-méthylpropane connu sous le nom de chlorure de tertiobutyle, est un composé organique incolore appartenant à la famille des halogénoalcanes. Quand on dissout le chlorure de tertiobutyle dans un mélange eau-acétone, il réagit avec l'eau pour former l'alcool tertiobutylique et l'acide chlorhydrique selon une réaction lente et totale représentée par l'équation suivante:



Le but de cet exercice est d'étudier la cinétique de cette réaction.

Données: Masse molaire du chlorure de tertiobutyle $M = 92,5 \text{ g.mol}^{-1}$
Masse volumique du chlorure de tertiobutyle $\rho = 0,85 \text{ g.mL}^{-1}$.

1. Etude préliminaire

1.1. Donner le nom systématique de l'alcool tertiobutylique.

1.2. Préciser sa classe.

1.3. Qu'observe-t-on quand un excès d'une solution acidifiée de dichromate de potassium de couleur orange est ajouté dans un tube à essai contenant l'alcool tertiobutylique ? Justifier.

2. Etude cinétique

A un instant $t = 0$, on introduit un volume $V = 1,0 \text{ mL}$ de chlorure de tertiobutyle dans un flacon contenant un mélange eau-acétone maintenu à une température constante T . On obtient un mélange réactionnel de volume $V_1 = 100,0 \text{ mL}$. (Eau est en large excès).

Par une méthode appropriée, on détermine, à différents instants t , la concentration des ions hydronium et on déduit celle du chlorure de tertiobutyle noté $[\text{RCl}]$. Les résultats sont groupés dans le tableau du **document-1**.

$t \text{ (min)}$	0	15	30	45	60	75	90
$[\text{RCl}] (10^{-2}\text{mol.L}^{-1})$	9,2	6,6	5,2	4,1	3,2	2,5	2,1

Document-1

2.1. Vérifier que la concentration initiale du chlorure de tertiobutyle $[\text{RCl}]_0 = 9,2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

2.2. Etablir la relation entre la concentration des ions hydronium, $[\text{H}_3\text{O}^+]_t$, formé à l'instant t et la concentration du chlorure de tertiobutyle, $[\text{RCl}]_t$ au même instant t .

2.3. Tracer la courbe représentant la variation de la concentration de chlorure de tertiobutyle, $[\text{RCl}]_t$ en fonction du temps : $[\text{RCl}] = f(t)$ dans l'intervalle de temps $[0 - 90 \text{ min}]$.

Prendre les échelles suivantes:

En abscisses : 1 cm pour 15 min ;

En ordonnées : 1 cm pour $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

2.4. Pour chacune des deux propositions suivantes, justifier celle qui est correcte et corriger celle qui est incorrecte.

2.4.1. Le temps de demi-réaction est $t \frac{1}{2} = 38$ min.

2.4.2. L'augmentation au cours du temps de la concentration de l'alcool tertiobutylique, augmente la vitesse de sa formation.

2.5. On répète la même expérience mais avec une seule modification : on opère à une température

$T' > T$. Tracer, sur le graphe de la question **2.3**, l'allure de la courbe $[RCI] = g(t)$ dans l'intervalle de temps [0 – 90 min].

Exercice 3 (7 points)

Réactions Acido-basiques

On dispose de 3 flacons portant les indications données dans le **document-1**.

Flacon (1)	Flacon (2)	Flacon (3)
Acide benzoïque solide $M(C_6H_5COOH) = 122 \text{ g.mol}^{-1}$	Solution aqueuse d'éthylamine Pourcentage en masse : 33% Masse volumique : $\rho = 0,914 \text{ g.mL}^{-1}$ $M(C_2H_5NH_2) = 45 \text{ g.mol}^{-1}$	Solution d'acide chlorhydrique $(H_3O^+ + Cl^-)$ $C_a = 5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Document -1

Données : - L'étude est faite à 25 °C

- L'éthylamine est une base faible.
- pK_a des couples Acide / Base:
 $pK_a(C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-) = 4,2$; $pK_a(C_2H_5NH_3^+/C_2H_5NH_2) = 10,8$; $pK_a(H_2O/HO^-) = 14$

Le but de cet exercice est de préparer une solution acide et une solution basique de même concentration **C** et d'étudier certaines réactions acido-basiques.

1. Préparation d'une solution (S_1) d'acide benzoïque

On introduit dans une fiole jaugée de 250 mL, une masse **m** d'acide benzoïque solide. On y ajoute quelques mL d'eau distillée pour faire dissoudre le solide, puis on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On obtient une solution (S_1) d'acide benzoïque de concentration $C = 2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

1.1. Calculer la masse **m**.

1.2. Ecrire l'équation de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau.

2. Préparation d'une solution aqueuse (S_2) d'éthylamine

On prépare, à partir de la solution du flacon (2), 1,0 L d'une solution (S_2) d'éthylamine de concentration $C = 2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

2.1. Montrer que le volume à prélever du flacon (2) pour réaliser cette préparation est $V = 3 \text{ mL}$.

2.2. Choisir, parmi les lots du **document-2**, celui qui est le plus convenable pour réaliser cette préparation.

Lot 1	Lot 2	Lot 3
Pipette jaugée de 5 mL	Pipette graduée de 5 mL	Eprouvette graduée de 5mL
Fiole jaugée de 1000 mL	Fiole jaugée de 1000 mL	Erlenmeyer de 1000 mL
Bécher de 50 mL	Bécher de 50 mL	Bécher de 50 mL

Document-2

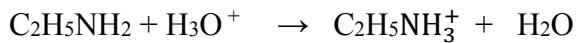
2.3. Parmi les propositions suivantes, préciser celle qui correspond au pH de la solution (S_2) :

- a. $pH = 12,3$ b. $1,7 < pH < 7$ c. $7 < pH < 12,3$

3. Etude pH-métrique

Une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ est ajouté progressivement dans un bêcher contenant un volume $V_b = 20,0 \text{ mL}$ de la solution d'éthylamine (S_2) de concentration C .

L'équation de la réaction totale qui a lieu s'écrit :



3.1. Justifier les affirmations suivantes :

- 3.1.1.** Le volume de la solution d'acide chlorhydrique ajouté à l'équivalence est 8 mL
- 3.1.2.** En se basant sur les espèces chimiques présentes à l'équivalence, le pH à l'équivalence est $\text{pH}_E < 7$.
- 3.1.3.** Les coordonnées du point de demi-équivalence sont ($V_a = 4 \text{ mL}$; $\text{pH} = 10,8$)

4. Mélange Acido-basique

On mélange un volume $V_1 = 72 \text{ mL}$ de la solution (S_1) d'acide benzoïque avec un volume $V_2 = 28 \text{ mL}$ de la solution (S_2) d'éthylamine.

4.1. Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu dans le mélange, sachant qu'elle est totale.

4.2. Déterminer la valeur du quotient $\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}$ dans la solution obtenue, sachant que l'éthylamine est le réactif limitant.

4.3. On donne les trois valeurs de pH :

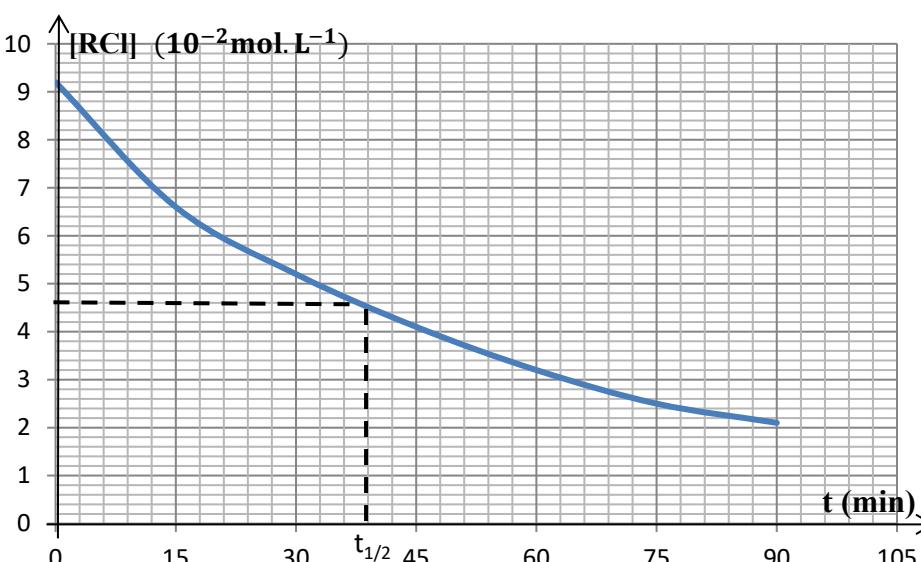
- a.** $\text{pH} < 3,2$; **b.** $\text{pH} = 4$; **c.** $\text{pH} > 5,2$

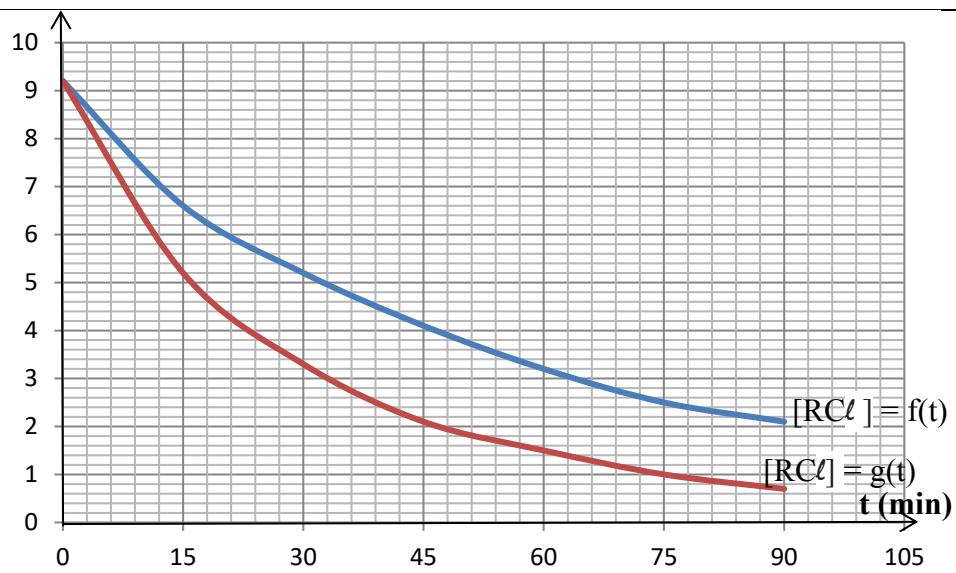
Choisir celui qui correspond au pH de la solution obtenue. Justifier sans calcul.

مشروع معيار التصحيح
المادة : الكيمياء

Exercice 1 (7 points)		
Partie de la Q.	Du beurre à un composé parfumé	Note
1.1	<p>La masse molaire de la butyrine est $M = 3M(R) + 6(12) + 5 + 6(16) = 302 \text{ g.mol}^{-1}$ $M(R) = (302 - 173) \div 3 = 43 \text{ g.mol}^{-1}$, R est un groupe alkyle de formule C_nH_{2n+1} donc $12n + 2n + 1 = 43$ alors n = 3 et par suite la formule de R est C_3H_7</p>	0,75
1.2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{CH}_2 \end{array}$	0,5
2.1.1	Faux. Le nom systématique du composé (G) est : propan-1,2,3-triol	0,75
2.1.2	Vrai. L'ion $C_3H_7 - COO^-$ possède 2 parties : ($C_3H_7 -$) est la queue lipophile (hydrophobe) et la partie COO^- est la tête hydrophile (lipophile) alors l'ion $C_3H_7 - COO^-$ est amphiphile.	0,75
2.1.3	Faux. La solution de butanoate de sodium ($C_3H_7 - COO^- + Na^+$) est basique, car l'anion $C_3H_7 - COO^-$ est une espèce basique et Na^+ est un ion indifférent.	0,75
2.1.4	Vrai. La réaction 2 est une réaction acido-basique car il y un transfert d'un proton (H^+) de H_3O^+ à $C_3H_7 - COO^-$.	0,75
2.2	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH} + \text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ <p>Le nom systématique de (E) est : butanoate de 1-méthyléthyle.</p>	1
2.3	La molécule de (E) est non chirale car elle ne contient aucun atome de carbone asymétrique.	0,5
3.1	Un moyen pour augmenter le rendement de cette réaction en conservant les mêmes réactifs : - Utiliser un mélange réactionnel initial non équimolaire.	0,5
3.2	<p>L'équation de cette réaction :</p> $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COC}\ell + \text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3 + \text{HC}\ell$	0,75

Exercice 2 (6 points)**Cinétique de l'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle**

Partie de la Q	Réponses	Note																
1.1	le nom systématique de l'alcool tertiobutylique est le 2-méthylpropan-2-ol	0,5																
1.2	Cet alcool est un alcool tertiaire car le carbone portant le groupe hydroxyle est lié à trois radicaux (R).	0,5																
1.3	Puisque l'alcool est un alcool tertiaire donc il ne subit pas une oxydation ménagée avec un oxydant fort comme le dichromate de potassium. Donc on observe que la couleur orange persiste dans le tube à essai.	0,5																
2.1	La concentration initiale du chlorure de tertiobutyle $[RCl]_0 = \frac{n(RCl)}{V_t} = \frac{m(RCl)}{M(RCl) \times V_t} = \frac{\rho \times v}{M(RCl) \times V_t} = \frac{0,85 \times 1}{92,5 \times 0,1} = 9,2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.	0,5																
2.2	$n(RCl)_t = n_0(RCl) - n(RCl)_{\text{disparue}}$ d'après la stoechiométrie de la réaction : $n(RCl)_{\text{disparue}} = n(H_3O^+)_{\text{formé}}$ $n(RCl)_t = n_0(RCl) - n(H_3O^+)_t$ divisons par V_{total} $[RCl]_t = [RCl]_0 - [H_3O^+]_t$ $[RCl]_t = 9,2 \times 10^{-2} - [H_3O^+]_t$	0,75																
2.3	Le graphe:  <table border="1"> <caption>Data points estimated from the graph</caption> <thead> <tr> <th>t (min)</th> <th>[RCl] (10⁻² mol.L⁻¹)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>9,2</td></tr> <tr><td>15</td><td>7,1</td></tr> <tr><td>30</td><td>5,0</td></tr> <tr><td>45</td><td>3,9</td></tr> <tr><td>60</td><td>2,8</td></tr> <tr><td>75</td><td>1,7</td></tr> <tr><td>90</td><td>2,1</td></tr> </tbody> </table>	t (min)	[RCl] (10 ⁻² mol.L ⁻¹)	0	9,2	15	7,1	30	5,0	45	3,9	60	2,8	75	1,7	90	2,1	1
t (min)	[RCl] (10 ⁻² mol.L ⁻¹)																	
0	9,2																	
15	7,1																	
30	5,0																	
45	3,9																	
60	2,8																	
75	1,7																	
90	2,1																	
2.4.1	Correcte. Le temps de demi-réaction est la durée nécessaire à la disparition de la moitié du réactif limitant $[RCl]_{t1/2} = 9,2 \times 10^{-2} / 2 = 4,6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ Graphiquement $t_{1/2} = 38 \text{ min}$	1																
2.4.2	Incorrecte Comme la concentration de l'alcool tertiobutylique augmente avec le temps, la concentration des réactifs diminue et puisque la concentration des réactifs est un facteur cinétique, alors la vitesse de formation de l'alcool diminue au cours du temps.	0,75																
2.5	$[RCl] (10^{-2} \text{ mol.L}^{-1})$	0,5																



Exercice 3 (7 points)

Réactions Acido-basiques

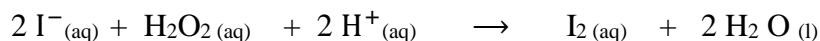
Partie de la Q	Réponses	Note
1.1	$m = C \times V \times M = 0,02 \times 0,25 \times 122 = 0,005 \times 122 = 0,61\text{g}$	0,5
1.2	L'acide benzoïque est un acide faible $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	0,5
2.1	Durant la dilution le nombre de moles du soluté apporté se conserve : $n = C \times V = 0,02 \times 1 = 0,02 \text{ mol}$ la masse de $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ présente dans 1 L de la solution (S_2) = $0,02 \times 45 = 0,9 \text{ g}$ la masse de la solution du flacon (2) : $m = \frac{0,9 \times 100}{33} = 2,72 \text{ g}$ volume de la solution à prélever du flacon (2) : $V = \frac{2,72}{0,914} = 3 \text{ mL}$	1
2.2	Le lot (2) est le plus convenable.	0,5
2.3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ est une base faible, le pH de sa solution est plus grand que 7 mais plus petit que $14 + \log C$ $14 + \log C = 12,3$ La réponse est c	0,5
3.1.1	A l'équivalence : $n(\text{H}_3\text{O}^+)_\text{versé} = n(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_\text{introduit dans le bêcher}$ $C_a \times V_E = C \times V_b \Rightarrow V_E = \frac{C \times V_b}{C_a} = \frac{0,02 \times 20}{0,05} = 8 \text{ mL.}$	0,75
3.1.2	Les espèces chimiques présentes dans la solution à l'équivalence sont : L'eau H_2O : espèce neutre. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$: ion indifférent. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ est une espèce à caractère acide. Ce qui fait que le milieu à l'équivalence est acide donc le pH est plus petit que 7.	0,5
3.1.3		0,5

	<p>Le volume de l'acide versé à l'équivalence est $V_E = 8\text{mL}$ A la demi équivalence $V = \frac{V_E}{2} = 4 \text{ mL}$, $\text{pH} = \text{pKa} = 10,8$ Alors les coordonnées du point de demi-équivalence sont ($V_a = 4 \text{ mL}$; $\text{pH} = 10,8$)</p>	
4.1	<p>L'équation de la réaction totale qui a lieu :</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	0,5
4.2	<p>Puisque l'éthylamine est le réactif limitant alors:</p> $\begin{array}{cccc} \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} & + & \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 & \rightarrow \quad \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \quad \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- \\ \text{Etat initial} & C \times V_1 & C \times V_2 & 0 \quad 0 \\ \text{Etat final} & C \times V_1 - C \times V_2 & 0 & C \times V_2 \quad C \times V_2 \end{array}$ $\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{CV_2/V_{\text{total}}}{(CV_1-CV_2)/V_{\text{total}}} = \frac{V_2}{V_1-V_2} = \frac{28}{72-28} = 0,636$	1
4.3	<p>Une espèce prédomine si sa concentration est 10 fois plus grande que celle de son espèce conjuguée.</p> $\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = 0,636 \text{ donc } [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = 0,636 [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]$ <p>Alors $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] < 10 [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]$ par suite $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ ne prédomine pas.</p> <p>En plus $\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]} = \frac{1}{0,636}$ donc $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = 1,57 [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$</p> <p>Alors $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] < 10 [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$ par suite $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ne prédomine pas.</p> <p>Comme aucune espèce ne prédomine. Alors le pH de la solution est compris entre : $\text{pKa} - 1 < \text{pH} < \text{pKa} + 1$ $3,2 < \text{pH} < 5,2$ La réponse est b, $\text{pH} = 4$.</p>	0,75

Exercice 1 (6 points)

Etude d'une réaction lente

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) oxyde les ions iodures (I^-) en milieu acide selon une réaction lente dont l'équation est :



Le but de cet exercice est d'étudier la cinétique de cette réaction.

1. Préparation d'une solution (S_1) de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)

On dispose au laboratoire d'une solution (S_o) de peroxyde d'hydrogène de concentration $C_o = 2,7 \text{ mol.L}^{-1}$. On désire préparer une solution (S_1) de peroxyde d'hydrogène de concentration $C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Choisir, du **document-1**, l'ensemble de verrerie le plus convenable pour réaliser cette dilution. Justifier.

Ensemble A	Ensemble B	Ensemble C
Fiole jaugée de 100 mL Pipette jaugée de 10 mL Bécher de 50 mL	Fiole jaugée de 100 mL Pipette graduée de 10 mL Bécher de 50 mL	Fiole jaugée de 100 mL Epprouvette graduée de 10 mL Bécher de 50 mL

Document-1

2. Etude préliminaire

Dans un bêcher, on mélange :

- Un volume $V_1 = 18 \text{ mL}$ d'une solution d'iodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}^-$) de concentration $C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
 - Un volume $V_2 = 9 \text{ mL}$ d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration $C_2 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- A la date $t = 0\text{s}$, on y ajoute un volume $V_3 = 3 \text{ mL}$ d'une solution de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 de concentration $C_3 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Dans ce mélange, l'acide sulfurique est en excès.

2.1. Calculer les concentrations initiales des ions iodure $[\text{I}^-]_0$ et du peroxyde d'hydrogène $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ dans le mélange réactionnel.

2.2. Montrer que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est le réactif limitant.

3. Etude cinétique

Par une méthode appropriée, on détermine la concentration de diiode $[\text{I}_2]$ à différents instants t . Les résultats sont groupés dans le tableau du **document-2**.

$t (\text{s})$	100	200	300	400	500	600	650
$[\text{I}_2] (10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$	3,85	5,9	7,5	8,6	9,4	9,85	10

Document-2

3.1. Tracer la courbe représentant la variation de la concentration de diiode en fonction du temps $[\text{I}_2] = f(t)$ dans l'intervalle de temps $[0 - 650 \text{ s}]$.

Prendre les échelles : En abscisses 1 cm pour 50 s.

En ordonnées 1 cm pour $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

3.2. Montrer que $t = 650 \text{ s}$ représente la fin de la réaction.

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

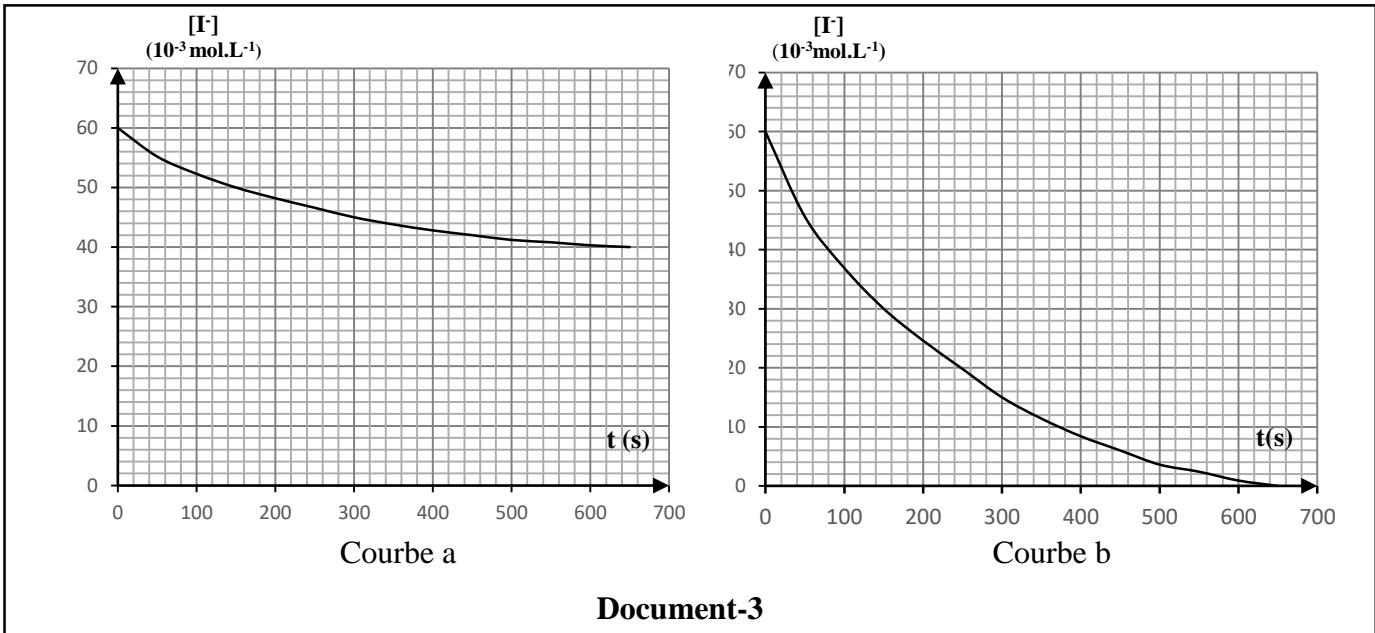
3.4. Justifier les affirmations suivantes :

3.4.1. La vitesse initiale de formation de I_2 est supérieure à sa vitesse de formation à $t = 300 \text{ s}$.

3.4.2. La concentration des ions iodure à $t \frac{1}{2}$ est : $[\text{I}^-]_{1/2} = 50.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

3.5. Préciser, parmi les courbes du **document-3**, celle qui correspond à la variation de la concentration des

ions iodures au cours du temps $[I^-] = g(t)$.



Exercice 2 (7 points)

L'alcool Amylique

L'alcool amylique est extrait des pommes de terre ; c'est un alcool à chaîne saturée et non cyclique. Le but de cet exercice est d'étudier une réaction d'estérification de l'alcool amylique.

Donnée : Masses molaires en g.mol⁻¹ : M_(H) = 1; M_(C) = 12 ; M_(O) = 16

1. Identification de l'alcool amylique

L'analyse d'un échantillon d'alcool amylique (A) de formule générale (C_xH_yO) donne les pourcentages massiques représentés dans le **document-1** :

% H = 13,64 %

% C = 68,18 %

% O = 18,18 %

Document-1

1.1. Montrer que la formule moléculaire de l'alcool amylique (A) est C₅H₁₂O.

1.2. L'oxydation ménagée de l'alcool amylique (A) par un excès d'une solution acidifiée de permanganate de potassium produit un composé organique (C). La dissolution du composé (C) donne une solution de pH inférieur à 7. Préciser si ce test permet d'identifier la classe de l'alcool (A).

1.3. Écrire les quatre formules semi-développées possibles de l'alcool (A).

1.4. L'alcool amylique (A) est une molécule chirale.

1.4.1. Justifier que cet alcool est le 2-méthylbutan-1-ol.

1.4.2. Représenter, selon Cram, les deux énantiomères de cet alcool.

2. Préparation d'un ester (E)

Dans le but de synthétiser un ester (E), on chauffe à reflux un mélange équimolaire d'alcool amylique (A) et du composé (C), en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

2.1. Écrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de cette réaction d'estérification.

2.2. Donner le nom systématique de l'ester (E).

2.3. Citer deux caractéristiques de cette réaction.

2.4. On donne la relation suivante : $K_c = \frac{(R)^2}{(1-R)^2}$, où K_c représente la constante d'équilibre de la réaction d'estérification et R est le rendement correspondant. Calculer le rendement de cette réaction d'estérification sachant que $K_c = 4$.

2.5. On considère les deux propositions suivantes :

2.5.1. Le remplacement du composé (C) par son dérivé chloré augmente le rendement de la réaction d'estérification.

2.5.2. Le remplacement d'un mélange équimolaire de l'alcool (A) et du composé (C) par un mélange non équimolaire, n'affecte pas le rendement de l'estérification.

Dans le cas où la proposition est correcte, la justifier, et dans le cas où elle est fausse, la corriger.

Exercice 1 (7 points)

Etude d'une réaction lente

En milieu aqueux, l'acide méthanoïque (HCOOH) réagit lentement et totalement avec le dibrome (Br_2) selon la réaction d'équation :



Le but de cet exercice est d'étudier la cinétique de cette réaction.

Données :

- L'acide méthanoïque est un acide faible.
- A 25°C , le produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$.

1. Préparation d'une solution (S_1) d'acide méthanoïque

Pour préparer une solution (S_1) d'acide méthanoïque de concentration $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on dilue 50 fois une solution (S_0) d'acide méthanoïque préalablement disponible au laboratoire.

1.1. Choisir, du **document-1**, la verrerie la plus convenable pour préparer 100,0 mL de solution (S_1). Justifier la réponse.

- Fioles jaugées: 100 mL, 500 mL	- Pipette jaugée: 10 mL	- Balance de précision
- Pipette graduée: 10 mL	- Bécher: 100 mL	- Eprouvette graduée: 25 mL

Document-1

1.2. Ecrire l'équation de la réaction de l'acide méthanoïque avec l'eau.

1.3. Préciser, parmi les valeurs suivantes, celle qui correspond au pH de la solution (S_1) à 25°C .

- a. 1,7 b. 2,7 c. 8 d. 12,3

2. Etude préliminaire

À l'instant $t = 0$ s, on mélange un volume $V_1 = 50$ mL de la solution (S_1) d'acide méthanoïque de concentration $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ avec un volume $V_2 = 50$ mL d'une solution (S_2) de dibrome de concentration $C_2 = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. La **réaction 1** a lieu à une température T maintenue constante.

2.1. Vérifier que la concentration molaire initiale de l'acide méthanoïque, $[\text{HCOOH}]_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et celle de dibrome $[\text{Br}_2]_0 = 1,3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

2.2. Déterminer le réactif limitant.

2.3. Montrer que la concentration molaire de dibrome **restante** dans la solution à la fin de la **réaction 1** est donnée par la relation suivante : $[\text{Br}_2]_{\text{fin de la réaction}} = [\text{Br}_2]_0 - [\text{HCOOH}]_0$.

3. Suivi cinétique

Par une méthode appropriée, on détermine la concentration molaire de dibrome à différents instants. Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau du **document-2** :

t (s)	0	50	100	150	250	350	450	550	700	900
[Br₂] (10⁻³ mol.L⁻¹)	13,0	10,5	9,0	8,0	6,4	5,0	3,8	3,3	3,1	3,0

Document-2

- 3.1.** Tracer la courbe qui représente la variation de la concentration de dibrome en fonction du temps : [Br₂] = f(t) dans l'intervalle de temps [0- 900s].

Prendre les échelles suivantes: En abscisses 1cm pour 100 s;
En ordonnées 1cm pour 1.10⁻³ mol.L⁻¹

- 3.2.** Pour chacune des deux propositions suivantes, justifier celle qui est correcte et corriger, en justifiant, celle qui est fausse.

3.2.1. La réaction est terminée à t = 900 s.

3.2.2. La vitesse de disparition de Br₂ est minimale à l'instant t = 0 s.

- 3.3.** On répète l'expérience précédente en apportant **une seule modification** : on mélange 50 mL de la solution concentrée (S_o) d'acide méthanoïque avec 50 mL de la solution (S₂) de dibrome.

Tracer, sur le même graphe de la question 3.1, l'allure de la courbe [Br₂] = g (t). Justifier.

Exercice 3 (6 points)

Synthèse d'un ester

Les esters donnent à un nombre de fruits, de fleurs, de plantes ainsi qu'à des confiseries, leurs odeurs et leurs saveurs caractéristiques.

(E) est un ester de formule générale **R – COO – R'** où R et R' sont des groupes alkyles.

Au laboratoire, l'ester (E) peut être préparé à partir d'un dérivé d'acide (D) et d'un alcool (F).

Donnée :

- Masses molaires en g.mol⁻¹ : M (H) = 1 ; M (C) = 12 ; M (O) = 16

1. Identification de l'ester (E)

L'analyse élémentaire de l'ester (E) montre que son pourcentage massique en oxygène est : %
(O) = 31,37%.

1.1. Montrer que la formule moléculaire de l'ester (E) est C₅H₁₀O₂.

1.2. Le composé (D) est un dérivé d'acide utilisé dans la synthèse de l'ester (E). Ce composé est préparé à partir d'un monoalcool (A) à chaîne saturée et non cyclique selon une suite de trois réactions chimiques représentées par les trois équations du **document-1**.

Réaction 1: Déshydrogénéation catalytique de l'alcool (A) : (A) → (B) + H₂

Réaction 2: (B) + $\frac{1}{2}$ O₂ → (C)



Réaction 3: Déshydratation du composé (C) en présence de P₂O₅ : 2 (C) → C₂H₅ – C – O – C – C₂H₅ + H₂O

Document-1

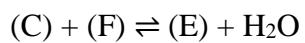
- 1.2.3.** Proposer un test chimique permettant d'identifier la tamine à laquelle appartient le composé (B).
- 1.2.4.** En se référant du **document-1**, déduire que la formule moléculaire de l'alcool (A) est C₃H₈O.
- 1.2.5.** Ecrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de chacune des réactions 1, 2 et 3.
- 1.2.6.** Identifier l'ester (E).

2. Autre méthode pour préparer l'ester (E)

L'ester (E) peut également être préparé à partir du composé (C) et de l'alcool (F).

Pour cela, on chauffe à reflux un mélange réactionnel équimolaire du composé (C) et de l'alcool (F).

La réaction qui a lieu est représentée par l'équation :



2.1. Indiquer l'importance du chauffage à reflux dans cette synthèse.

2.2. Comparer, sans faire aucun calcul, le rendement de cette réaction à celui de la synthèse de l'ester (E) à partir des composés (D) et (F). Justifier.

Exercice 1 (6 points)
Etude d'une réaction lente

Partie de la Q	Corrigé	Note
1	<p>Lors de la dilution, le nombre de moles du soluté apporté se conserve :</p> $\frac{C_o}{C_f} = \frac{V_f}{V_o} \text{ avec } V_o = \frac{C_f \times V_f}{C_o}$ <p>Pour $V_f = 100 \text{ mL}$, $V_o = \frac{C_f \times V_f}{C_o} = \frac{0,1 \times 100}{2,7} = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 3,7 \text{ mL}$</p> <p>Donc on choisit ensemble B</p>	0,75
2.1	<p>Pour I^- : $n_1 = C_1 \cdot V_1 = 0,1 \times 18 \cdot 10^{-3} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$</p> <p>Pour H_2O_2 : $n_2 = C_2 V_2 = 0,1 \times 3 \cdot 10^{-3} = 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$</p> <ul style="list-style-type: none"> • $[I^-]_o = \frac{n_1}{V_{total}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-3}}{30 \cdot 10^{-3}} = 0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ • $[H_2O_2]_o = \frac{n_2}{V_{total}} = \frac{0,3 \cdot 10^{-3}}{30 \cdot 10^{-3}} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. 	0,5
2.2	$R(I^-) = \frac{n_1}{2} = \frac{1,8 \cdot 10^{-3}}{2} = 0,9 \cdot 10^{-3}$ $R(H_2O_2) = \frac{n_2}{1} = 0,3 \cdot 10^{-3}$ $R(I^-) > R(H_2O_2)$ alors H_2O_2 est le réactif limitant.	0,75
3.1		1
3.2	<p>Cherchons la concentration de diiode à la fin de la réaction</p> <p>D'après les rapports stœchiométriques :</p> $\frac{n_0(H_2O_2)}{1} = \frac{n(I_2)_\infty}{1} \text{ alors } n(I_2)_\infty = 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ $[I_2]_\infty = \frac{n(I_2)_\infty}{V_{total}} = \frac{0,3 \cdot 10^{-3}}{30 \cdot 10^{-3}} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1} = 10 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} = [I_2] \text{ à } t = 650 \text{ s}$ <p>Donc $t = 650 \text{ s}$ représente la fin de la réaction.</p>	0,75
3.3	<p>$t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle la moitié de la quantité maximale de diiode est formé.</p> $[I_2]_{1/2} = \frac{[I_2]_\infty}{2} = \frac{10 \cdot 10^{-3}}{2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ <p>Ce qui correspond d'après le graphe à $t_{1/2} = 150 \text{ s}$.</p>	0,75
3.4.1	<p>La vitesse de formation de diiode diminue au cours du temps car la concentration des réactifs diminue au cours du temps.</p>	0,25
3.4.2	<p>D'après les rapports stœchiométriques : $\frac{n(I^-)\text{réagit}}{2} = \frac{n(I_2)\text{formé}}{1}$</p> $n(I^-)\text{restant} = n_0(I^-) - n(I^-)\text{réagit}$ $n(I^-)\text{restant} = n_0(I^-) - 2n(I_2)\text{formé}$ <p>alors $[I^-]_t = [I^-]_0 - 2[I_2]\text{formé}$</p> <p>D'après le graphe et à $t_{1/2}$ la concentration de diiode est $[I_2]_{1/2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.</p> <p>Donc $[I^-]_{1/2} = 60 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$</p>	0,75

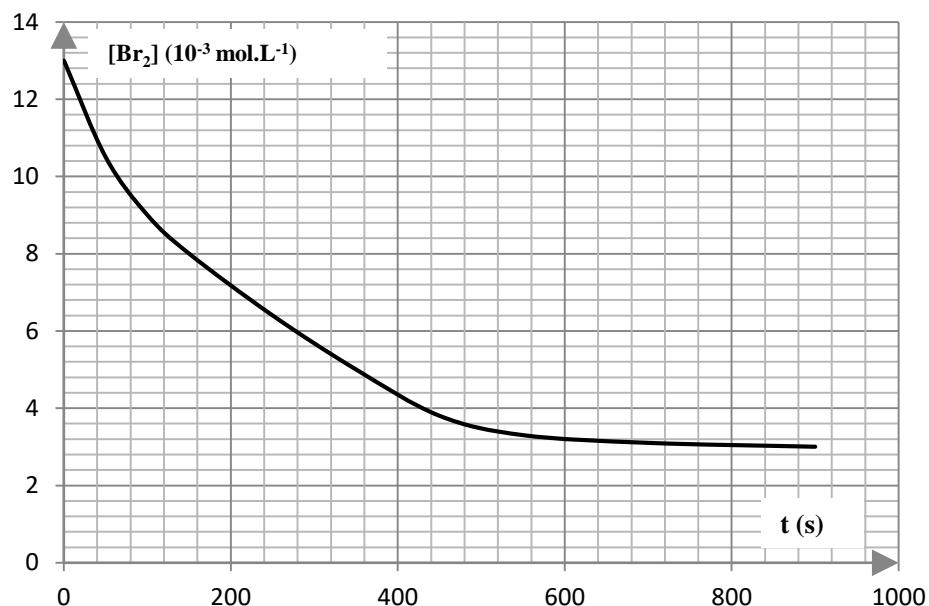
3.5	Courbe a Car $[I^-]_0 = 60 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $[I^-]_{1/2} = 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ pour $t_{1/2} = 150 \text{ s}$ $[I^-]$ à $t = 650 \text{ s}$ est non nulle car I^- est le réactif en excès.	0,5
-----	--	------------

Exercice 2 (7 points)		L'alcool Amylique
Partie de la Q	Corrigé	Note
1.1	D'après la loi des proportions définies : $\frac{M}{100} = \frac{12x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{16}{\%O}$ $\frac{12x}{68,18} = \frac{y}{13,63} = \frac{16}{18,18}$ Alors $x = 5$; $y = 12$ donc la formule moléculaire de (A) est $C_5H_{12}O$	0,75
1.2	Le pH (C) < 7 indique que (C) est un acide. L'oxydation ménagée de l'alcool (A) conduit à un acide alors le composé (A) est un alcool primaire .	0,75
1.3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1
1.4.1	Une molécule chirale possède un carbone asymétrique: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Le 2-méthylbutan-1-ol a un carbone asymétrique (carbone numéro 2) lié à 4 atomes ou groupes d'atomes différents.	0,5
1.4.2		0,75
2.1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \rightleftharpoons \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \text{O} \qquad \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	0,75
2.2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \text{O} \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$ 2-méthylbutanoate de 2-méthylbutyle	0,5

2.3	Lente et limitée (Athermique).	0,5
2.4	$K_C = \frac{(R)^2}{(1-R)^2}$ $4 = \frac{(R)^2}{(1-R)^2}$ alors $R = 0,67$	0,5
2.5.1	Vrai Car la réaction sera totale	0,5
2.5.2	Faux Le rendement augmente lors du chauffage d'un mélange non équimolaire d'alcool et d'acide carboxylique car l'utilisation d'un excès de l'un des réactifs fait augmenter la quantité d'ester formé.	0,5

Partie de la Q	Corrigé	Note
1.1	Durant une dilution le nombre de moles du soluté apporté se conserve: $\frac{C_o}{C_f} = \frac{V_f}{V_o}$ alors $V_o = \frac{100}{50} = 2 \text{ mL}$ Fiole jaugée de 100 mL Pipette graduée de 10 mL	0,75
1.2	$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	0,5
1.3	HCOOH est un acide faible alors : $-\log C_1 < \text{pH} < 7$ $-\log C_1 = -\log (2 \cdot 10^{-2}) = 1,7$ Donc on choisit b	0,75
2.1	$n_o(\text{HCOOH}) = C_1 \cdot V_1 = 2 \cdot 10^{-2} \times 50 \cdot 10^{-3} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ $n_o(\text{Br}_2) = C_2 \cdot V_2 = 2,6 \cdot 10^{-3} \times 50 \cdot 10^{-3} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ $V_{\text{total}} = 50 + 50 = 100 \text{ mL}$ $[\text{HCOOH}]_o = \frac{n_o(\text{HCOOH})}{V_{\text{total}}} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ $[\text{Br}_2]_o = \frac{n_o(\text{Br}_2)}{V_{\text{total}}} = \frac{1,3 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	1
2.2	$R(\text{HCOOH}) = \frac{n_o(\text{HCOOH})}{1} = 1 \cdot 10^{-3}$ $R(\text{Br}_2) = \frac{n_o(\text{Br}_2)}{1} = 1,3 \cdot 10^{-3}$ $R(\text{HCOOH}) < R(\text{Br}_2)$ alors HCOOH est le réactif limitant.	0,75
2.3	$n(\text{Br}_2)_{\text{restante}} = n(\text{Br}_2)_{\text{initiale}} - n(\text{Br}_2)_{\text{réagit}}$ A la fin de la réaction et d'après les rapports stoechiométriques: $n(\text{Br}_2)_{\text{réagit}} = n(\text{HCOOH})_o$ donc $n(\text{Br}_2)_{\text{restante}} = n(\text{Br}_2)_{\text{initiale}} - n(\text{HCOOH})_o$ divisons par le même volume total : alors $[\text{Br}_2]_{\text{restant à la fin de la réaction}} = [\text{Br}_2]_o - [\text{HCOOH}]_o$.	0,5

3.1



1

3.2.1

Vrai

Car à la fin de la réaction : $[Br_2]_{fin\ de\ la\ réaction} = [Br_2]_0 - [HCOOH]_0$.

$$= 1,3 \times 10^{-2} - 1,10^{-2}$$

$$= 0,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = [Br_2]_{à\ t=900\ s}$$

0,5

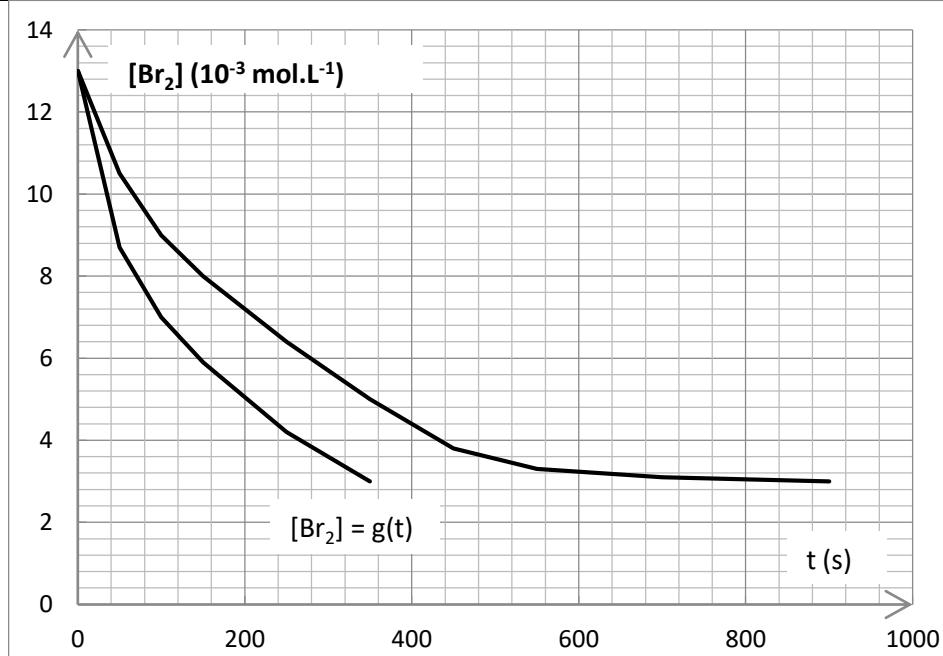
3.2.2

Faux

La vitesse de disparition de Br₂ est maximale à l'instant t = 0 s car la concentration des réactifs est maximale à t = 0 s.

0,5

3.3



0,75

La concentration de HCOOH est un facteur cinétique, l'augmentation de cette concentration augmente la vitesse de la réaction. A chaque instant t :

 $[Br_2]_{à\ t\ dans\ l'expérience\ 2} < [Br_2]_{à\ même\ instant\ t\ dans\ l'expérience\ 1}$ Alors la courbe $[Br_2] = g(t)$ est au-dessous de la courbe $[Br_2] = f(t)$.

Partie de la Q	Corrigé	Note
1.1	La formule générale de l'ester est $C_nH_{2n}O_2$ D'après la loi des proportions définie :	0,75

	$\frac{M}{100} = \frac{12n}{\%C} = \frac{2n}{\%H} = \frac{32}{\%O}$, $\frac{14n+32}{100} = \frac{32}{\%O}$, $\frac{14n+32}{100} = \frac{32}{31,37}$ par suite $n = 5$ Donc la formule moléculaire de (E) est $C_5H_{10}O_2$	
1.2.1	C'est une oxydation catalytique ménagée.	0,25
1.2.2	D'après la réaction 1 la déshydrogénération de l'alcool produit le composé (B) qui peut être soit un aldéhyde soit une cétone. D'après la réaction 2 le composé (B) s'oxyde en acide carboxylique (C) donc (B) est un aldéhyde. Alors l'alcool (A) est un alcool primaire	0,75
1.2.3	Test avec la Liqueur de Fehling (ou test de nitrate d'argent ammoniacal ou test avec le réactif de Schiff)	0,25
1.2.4	D'après la réaction 3 la formule semi-développée de l'acide (C) est : $CH_3 - CH_2 - COOH$ Alors la formule semi-développée de l'aldéhyde (B) sera $CH_3 - CH_2 - CHO$ Par suite la formule de l'alcool (A) sera $CH_3 - CH_2 - CH_2OH$ de formule moléculaire C_3H_8O .	1
1.2.5	Equation de la réaction 1 : $CH_3 - CH_2 - CH_2OH \rightarrow CH_3 - CH_2 - CHO + H_2$ Equation de la réaction 2 : $CH_3 - CH_2 - CHO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CH_3 - CH_2 - COOH$ Equation de la réaction 3 : $2 CH_3 - CH_2 - COOH \rightarrow C_2H_5 - \overset{\overset{O}{ }}{C} - O - \overset{\overset{O}{ }}{C} - C_2H_5 + H_2O$	0,75
1.2.6	La formule semi-développée de l'ester (E) $C_2H_5 - \overset{\overset{O}{ }}{C} - O - CH_2 - CH_3$ Propanoate d'éthyle	0,75
2.1	Le chauffage à reflux accélère la réaction et évite les pertes des réactifs et des produits.	0,5
2.2	Rendement de cette réaction est plus petit que celui de la synthèse de l'ester (E) à partir des composés (D) et (F). Car la réaction entre l'acide carboxylique et l'alcool est réversible et celle entre l'alcool et l'anhydride d'acide est totale.	1

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 $m = 0,12$ g de magnésium.

A l'instant $t = 0$, on y verse un volume $V = 100,0$ 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
$n(\text{H}_2) 10^{-4}$ 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 H_3O^+ 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.Preciser si l'instant $t = 16$ 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°C .

1. Comportement de l'acide sulfamique dans l'eau

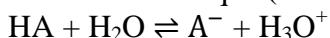
On dispose au laboratoire d'une solution (S) d'acide sulfamique de concentration molaire $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On mesure le pH de la solution (S), on trouve $\text{pH}_{(S)} = 2,0$.

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 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

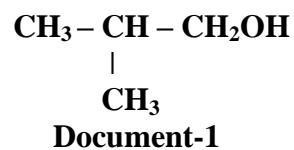
1. Etude de la structure de l'acide propanoïque

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.

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 trois exercices suivants

Exercice 1 (6 points)

Un produit ménager

Un produit ménager commercial contenant de l'acide chlorhydrique est disponible en flacons de 1 litre. Il dissout instantanément la rouille, les dépôts d'eau dure, les acides uriques et détruit les bactéries responsables des odeurs.

Le but de cet exercice est de déterminer le pourcentage massique en HCl dans ce produit ménager.

Données :

- Masse molaire de HCl : $M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ g.mol}^{-1}$
- Masse volumique de la solution commerciale de ce produit ménager : $\rho = 1,11 \text{ g.mL}^{-1}$
- Cette étude est réalisée à 25°C .
- Le produit ionique de l'eau à 25°C : $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$

1. Comportement de l'acide chlorhydrique dans l'eau

On dispose, au laboratoire, d'un flacon contenant une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) notée (S) de concentration molaire $C = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le pH de la solution (S) est $\text{pH}_{(S)} = 1,6$

- 1.1. Calculer la concentration molaire des ions hydronium, $[\text{H}_3\text{O}^+]$, dans la solution (S).
- 1.2. Justifier que l'acide chlorhydrique est un acide fort.

2. Dilution de la solution commerciale du produit ménager

La solution (S_0) du produit ménager commercial est très concentrée. Une solution (S') d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) est préparée en diluant 250 fois la solution (S_0).

Choisir, du Document-1, l'ensemble le plus précis pour préparer la solution (S'). Justifier.

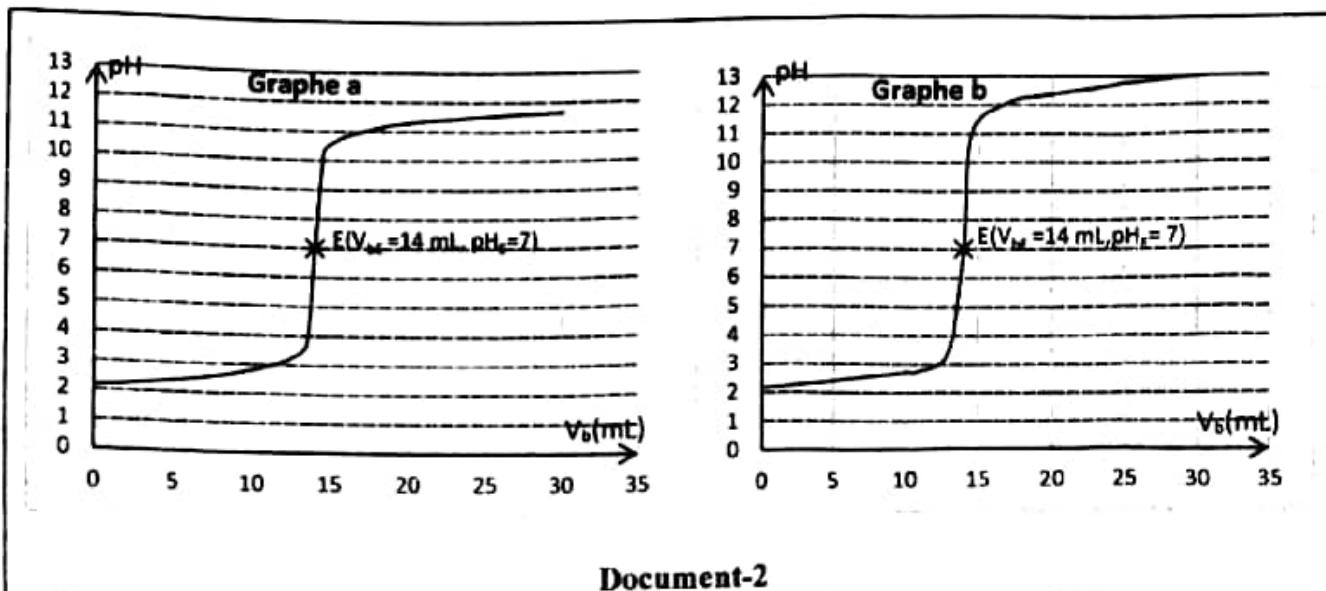
Ensemble 1	Ensemble 2	Ensemble 3
Bécher de 100 mL Pipette jaugée 5 mL Fiole jaugée 1000 mL	Bécher de 100 mL Eprouvette graduée 10 mL Erlenmeyer 500 mL	Bécher de 100 mL Pipette jaugée 2 mL Fiole jaugée 500 mL

Document-1

3. Dosage pH-métrique de la solution (S')

On introduit un volume $V(s') = 10,0 \text{ mL}$ de la solution (S') dans un bécher puis on y 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 bécher une solution de soude ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration molaire $C_b = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- 3.1. Ecrire l'équation de la réaction de dosage.
- 3.2. Préciser, parmi les deux graphes du Document-2, celui qui représente la variation du pH de la solution (S') en fonction du volume de la base ajoutée.



Document-2

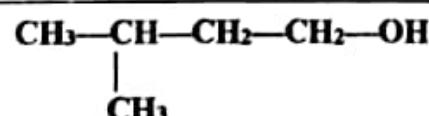
- 3.3. Déterminer la concentration molaire de la solution (S') en acide chlorhydrique.
- 3.4. Déduire la concentration molaire de l'acide chlorhydrique dans la solution (S_0).
- 3.5. Choisir, en justifiant, la valeur qui correspond au pourcentage massique en HCl dans la solution commerciale du produit ménager
 - a. 0,092 %
 - b. 23 %
 - c. 35 %

Exercice 2 (7 points) Alcool isopentylque

L'alcool isopentylque agit comme agent antimousse et comme agent intermédiaire dans la production d'autres composés tels que l'isovaléraldéhyde et l'éthanoate d'isopentyle.

1. Etude de la structure d'alcool isopentylque

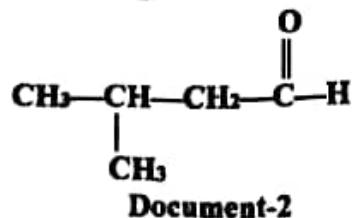
La formule semi-développée de l'alcool isopentylque est donnée dans le Document-1



Document-1

- 1.1. Recopier la structure de l'alcool isopentylque sur la feuille de réponses, encadrer et nommer son groupe fonctionnel.
- 1.2. Justifier que l'alcool isopentylque est un alcool primaire.
- 1.3. Donner le nom systématique de l'alcool isopentylque.

- 2. Préparation de l'isovaléraldéhyde à partir d'alcool isopentylque**
L'isovaléraldéhyde est un liquide piquant présent dans les huiles naturelles. Sa structure est donnée dans le Document-2.



- 2.1.** Nommer le groupe fonctionnel de l'isovaléraldéhyde.
2.2. Donner le nom d'une réaction qui permet de préparer l'isovaléraldéhyde à partir d'alcool isopentylque.
2.3. On réalise les expériences citées dans le Document-3.

N° de l'expérience	Expérience
1	On ajoute à un échantillon d'isovaléraldéhyde une solution jaune orangée de 2,4-DNPH.
2	On chauffe un mélange d'isovaléraldéhyde et d'une solution bleue de Fehling.

Document-3

- 2.3.1.** Qu'observe-t-on dans chacune des deux expériences 1 et 2 ?

3. Synthèse de l'éthanoate d'isopentyle

L'éthanoate d'isopentyle, possède une odeur de banane ou de poire est utilisé pour aromatiser les aliments. Il peut être préparé à partir d'alcool isopentylque et d'acide éthanoïque selon l'équation suivante :



Données : Masse molaire de l'alcool isopentyle : $M(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}) = 88 \text{ g.mol}^{-1}$

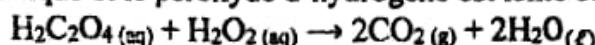
Masse volumique de l'alcool isopentyle : $\rho = 0,82 \text{ g.mL}^{-1}$

- 3.1.** Ecrire la formule semi-développée de l'acide éthanoïque.
3.2. Ecrire la formule semi-développée de l'éthanoate d'isopentyle et donner son nom systématique.
3.3. On chauffe à reflux, un mélange équimolaire formé de 0,1 mol d'acide éthanoïque, d'un volume V d'alcool isopentylque en présence d'acide sulfurique concentré comme catalyseur. A l'équilibre, il se forme 0,067 mol d'éthanoate d'isopentyle.
3.3.1. Donner l'intérêt du chauffage à reflux.
3.3.2. Calculer le volume V d'alcool isopentylque.
3.3.3. Déterminer le rendement de la réaction d'estérification à l'équilibre.

Exercice 3 (7 points)

Acide oxalique

La réaction entre l'acide oxalique et le peroxyde d'hydrogène est lente et totale d'équation :



Le but de cet exercice est d'étudier la cinétique de cette réaction à température constante T.

1. Etude préliminaire

On introduit dans un erlenmeyer :

- Un volume $V_1 = 12,0 \text{ mL}$ d'acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) de concentration molaire $C_1 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$
- Un volume $V_2 = 2 \text{ mL}$ d'acide nitrique HNO_3 concentré (catalyseur)
- Un volume $V_3 = 13 \text{ mL}$ d'eau distillée

À l'instant $t = 0$, un volume $V = 3,0 \text{ mL}$ d'une solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) de concentration $C = 10 \text{ mol.L}^{-1}$ est ajouté au mélange dans l'Erlenmeyer.

Le volume total du mélange réactionnel est $V_t = 30 \text{ mL}$

1.1. Montrer que la concentration initiale d'acide oxalique et celle de peroxyde d'hydrogène dans le mélange réactionnel sont : $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

1.2. Déterminer le réactif limitant.

1.3. Vérifier que le nombre de moles de dioxyde de carbone formé à la fin de la réaction est $n(\text{CO}_2)_{\infty} = 12 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

2. Etude cinétique

On suit l'évolution de la concentration d'acide oxalique restant à différents instants t , en utilisant une méthode appropriée.

Les résultats sont groupés dans le tableau du Document-1:

Temps t (en min)	0	15	30	45	60	75	90	105	120
$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] (10^{-2} \text{ mol.L}^{-1})$	20	10	5,4	3,2	2,0	1,5	1,3	1,1	1,0

Document-1

2.1. Tracer la courbe représentant la variation de la concentration d'acide oxalique en fonction du temps $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = f(t)$ dans l'intervalle du temps [0 - 120 min].

Prendre les échelles suivantes : En abscisses : 1 cm pour 15 min ;

En ordonnées : 1 cm pour $2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

2.2. Déduire, graphiquement, la variation de la vitesse de disparition de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en fonction du temps.

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

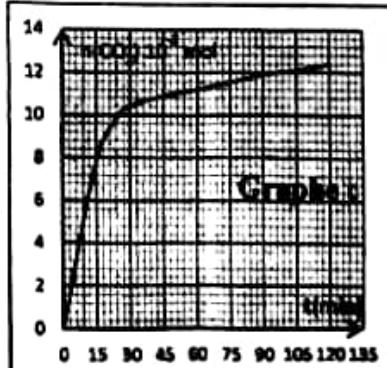
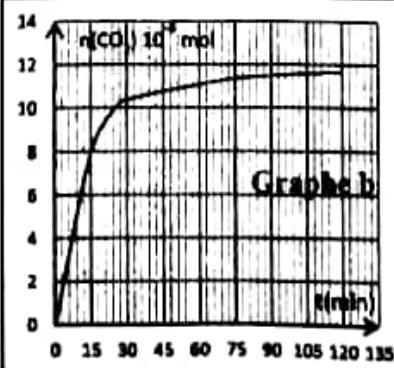
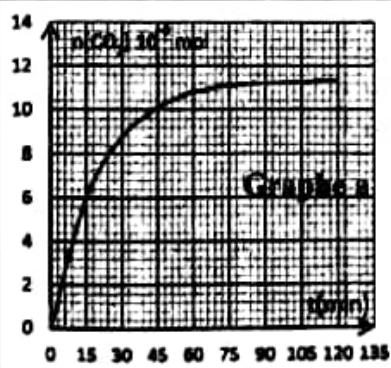
2.4. Préciser si chacune des propositions ci-après est vraie ou fausse.

2.4.1. Le temps $t = 120 \text{ min}$ correspond à la fin de la réaction.

2.4.2. La relation entre la vitesse de la réaction $v(t)$ à un instant donné t et la vitesse de disparition de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $v(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_t$, à cet instant est : $v(t) = \frac{v(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_t}{2}$

2.5. Afin d'étudier l'effet de certains facteurs cinétiques sur la cinétique de cette réaction, on répète la même étude précédente mais avec une seule modification : la solution de peroxyde d'hydrogène de concentration C est remplacée par une autre solution de peroxyde d'hydrogène de concentration C' tel que $C' > C$.

Choisir parmi les graphes du Document-2, celui qui correspond à la variation du nombre de moles de CO_2 formé en fonction du temps dans cette étude. Justifier.



Document-2

الاسم:
الرقم:

مساهمة في مادة الكيمياء
المدة: ساعة ونصف

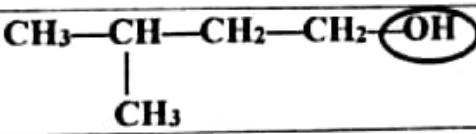
Exercice 1 (6 points)

Produit ménager

Partie	Réponses	Note
1.1.	$pH = -\log[H_3O^+]; [H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-1.6} \text{ mol.L}^{-1}$ $= 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	0.5
1.2.	$[H_3O^+] = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = C$, alors l'acide chlorhydrique est un acide fort	0.5
2.	Lors de dilution, le nombre de moles de soluté se conserve $\frac{C}{C'} = \frac{V}{V_0} = 250$. Pour une fiole jaugée de volume $V = 500 \text{ L}$, $V_0 = \frac{500}{250} = 2 \text{ mL}$ à prélever par une pipette jaugée de 2 mL. L'ensemble 3 est le plus précis .	1
3.1.	$H_3O^{+ \text{(aq)}} + HO^{- \text{(aq)}} \rightarrow 2H_2O \text{(l)}$	0.75
3.2.	Comme c'est un dosage acide fort- base forte, donc le pH_E est = 7 et le pH_f ne doit pas dépasser le pH de la solution basique ajoutée par la burette de valeur : $pH = 14 + \log C_b = 14 + \log (2.0 \times 10^{-2}) = 12.3$. C'est le graphe a	0.75
3.3.	A l'équivalence: $n(HO^-) \text{ versé par } V_{BE} = n(H_3O^+) \text{ initiale dans le bêcher}$ $C_b \times V_{BE} = C_a \times V_a$ $C_{(S')} = \frac{2.0 \times 10^{-2} \times 14}{10} = 2.8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	1
3.4.	$C_{(S)} = 250 \times C = 250 \times 2.8 \times 10^{-2} = 7 \text{ mol.L}^{-1}$	0.5
3.5.	$\% m = \frac{m \text{ soluté}}{m \text{ solution}} \times 100 = \frac{n \times M}{\rho \times V} \times 100 = \frac{C \times M}{\rho} \times 100$ $\% m = \frac{7 \times 36.5}{1.11 \times 10^3} \times 100 = 23 \%$ Réponse c	1

Exercice 2 (7 points)

Alcool isopentyle

Partie	Réponses	note
1.1.		0.75
1.2.	Comme l'atome de carbone qui porte le groupe hydroxyle est lié à deux atomes d'hydrogène, donc l'alcool est primaire.	0.5
1.3.	3-méthylbutan-1-ol	0.25
2.1.	C'est un groupe carbonyle	0.5
2.2.	L'oxydation ménagée	

2.3.1	Expérience 1 : un précipité jaune orange se forme Expérience 2 : un précipité rouge brique se forme	1
3.1.	$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}} - \text{OH}$ $\text{CH}_3 - \text{COOH}$	0.25
3.2.	$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3$ CH_3 éthanoate de 3-méthylbutyle	1
3.3.1.	Le chauffage à reflux accélère la réaction et évite toute perte de matière	0.5
3.3.2.	Comme le mélange initial est équimolaire : $n(\text{alcool isopentylque})_0 = n(\text{acide éthanoïque})_0 = 0,1 \text{ mol}$ $0,1 \text{ mol} = \frac{m(\text{alcool})}{M(\text{alcool})} = \frac{\rho \times V}{M} = \frac{0,82 \times V}{88}$, alors $V = 10,73 \text{ mL}$	0.75
3.3.3.	$\% \text{Rendement} = \frac{n(\text{ester})_{\text{expérimental}}}{n(\text{ester})_{\text{théorique}}} \times 100$ $n(\text{ester})_{\text{expérimental}} = 0,067 \text{ mol}$, Si la réaction est considérée totale : $R(\text{alcool isopentylque}) = R(\text{acide éthanoïque}) = 0,1$, Alors $n(\text{ester})_{\text{théorique}} = n(\text{alcool isopentylque})_0 = 0,1 \text{ mol}$. $\% \text{ rendement} = \frac{0,067}{0,1} \times 100 = 67 \%$	1

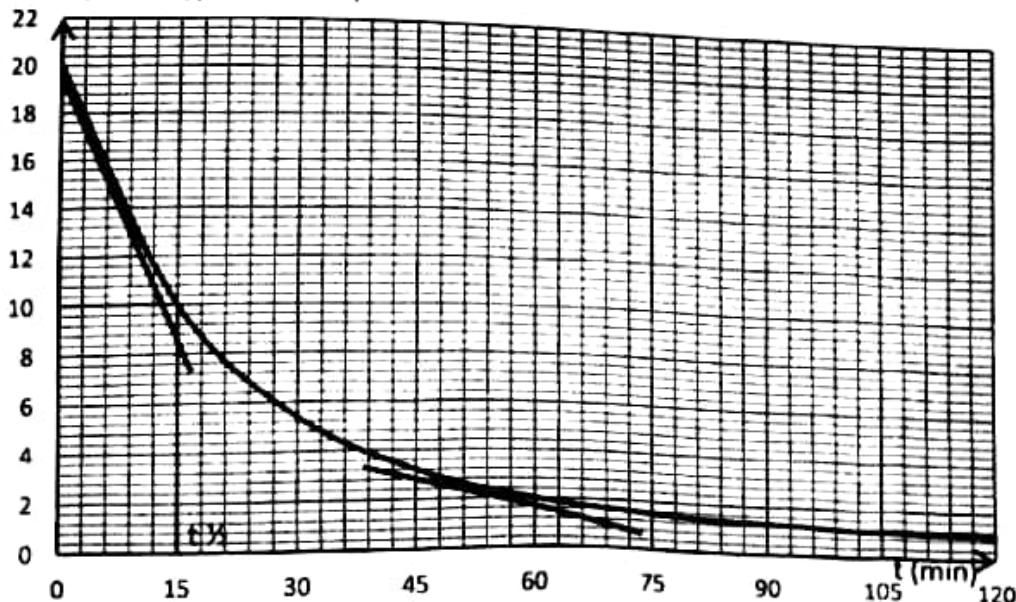
Exercice 3 (7 points)

Acide oxalique

partie	Réponse	notes
1.1.	$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0 = \frac{n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{initial}}}{V_t} = \frac{C_1 V_1}{V_t} = \frac{0,5 \times 12}{30} = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.	1
	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = \frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{initial}}}{V_t} = \frac{C \times V}{V_t} = \frac{10 \times 3}{30} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$	
1.2.	$R(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{initial}}}{1} = \frac{0,5 \times 0,012}{1} = 6 \cdot 10^{-3}$ $R(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{initial}}}{1} = \frac{10 \times 0,003}{1} = 3 \cdot 10^{-2}$ $R(\text{H}_2\text{O}_2) > R(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ est le réactif limitant	0.75
1.3.	Par stoechiométrie, à t fin de reaction on a : $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_0 = \frac{n(\text{CO}_2)_{\infty}}{2}$; $n(\text{CO}_2)_{\infty} = 2 \times C_1 \times V_1 =$ $n(\text{CO}_2)_{\infty} = 2 \times 0,5 \times 12 \times 10^{-2}$ $n(\text{CO}_2)_{\infty} = 1,2 \times 10^{-2} \text{ mol}$	0.75

2.1.

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] (10^{-2} \text{ mol.L}^{-1})$$



1

2.2.

La vitesse de disparition de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ représente l'opposé de la pente de la tangent tracée à la courbe $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = f(t)$ au point $t = -\frac{d[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{dt}$

On trace deux tangentes à la courbe aux points t_0 et t_1 .

On constate que l'opposé de la pente de la tangente à l'instant $t_0 >$ La pente de la tangente à l'instant t_1 .

Alors la vitesse de disparition de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ est maximale à t_0 puis diminue progressivement au cours du temps .

0.75

2.3.

Le temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) est la durée au bout de laquelle la moitié de la concentration initiale du réactif limitant a été consommée .

$$\text{à } t_{1/2}: [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{t_{1/2}} = \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0}{2} = \frac{0.2}{2} = 10 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Graphiquement $t_{1/2} = 15 \text{ min}$

1

2.4.1.

Faux. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ est le réactif limitant de cette réaction, il doit être totalement consommé à $t=\infty$, or à $t = 120 \text{ min}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \neq 0$ alors la réaction n'est pas terminée à $t = 120 \text{ min}$.

0.5

2.4.2.

Faux. La vitesse de réaction et la vitesse de disparition de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ sont reliées par rapports sociométrique alors $v_t = v(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_t$

0.5

2.5.

La concentration initiale des réactifs est un facteur cinétique.

Pour $C' > C$ (le volume du mélange ne change pas), l'augmentation de la concentration initiale de H_2O_2 accélère la réaction, le même état final est atteint plus rapidement ($n(\text{CO}_2)_{\infty}$) reste égal à $12 \times 10^{-3} \text{ mol}$ car la quantité initiale du réactif limitant n'a pas changé .

A chaque instant t , $n(\text{CO}_2)$ 2ème expérience $> n(\text{CO}_2)$ de l'expérience précédente.
 $t_{1/2}$ de la 2ème expérience $< t_{1/2}$ de l'expérience précédente.

Alors c'est le graphe 2

0.75

الاسم:
الرقم:

مسابقة في مادة الكيمياء
المدة: ساعة ونصف

**This Exam Includes Three Exercises. It is Inscribed on Four Pages Numbered From 1 to 4.
The Use of a Non-Programmable Calculator is Allowed.**

Answer the Three Following Exercises:

Exercise 1: (7 points) Kinetics of the Decomposition Reaction of Hydrogen Peroxide

Commercial hydrogen peroxide is an aqueous solution of H_2O_2 , sold in opaque bottles to prevent its decomposition under the action of light.

The decomposition reaction of H_2O_2 is slow and complete. The reaction is represented by the following equation:



The aim of this exercise is to study the kinetics of this reaction at constant temperature T.

Given:

- The gas O_2 is slightly soluble in water at the temperature of this study.
- The decomposition reaction of H_2O_2 may be catalyzed by Fe^{3+} ions.

1. Preparation of Solution (S) of Hydrogen Peroxide

In order to prepare a solution (S) of hydrogen peroxide of a molar concentration $C = 0.06 \text{ mol.L}^{-1}$, a commercial solution of hydrogen peroxide of concentration $C_0 = 1.78 \text{ mol.L}^{-1}$ is diluted.

Choose, from **Document-1**, the most convenient set to prepare the solution (S). Justify.

	Set A	Set B	Set C
2. Kit	5 mL volumetric pipet 250 mL Erlenmeyer flask 50 mL beaker	10 mL volumetric pipet 250 mL volumetric flask 50 mL beaker	10 mL graduated pipet 250 mL volumetric flask 50 mL beaker

Document-1

c Study of the Decomposition Reaction of H_2O_2

At instant $t = 0$, few drops of iron (III) chloride solution ($\text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^-$) are added into an Erlenmeyer flask containing a volume $V = 50.0 \text{ mL}$ of the solution (S) of hydrogen peroxide of concentration

$$C = 0.06 \text{ mol.L}^{-1}.$$

By an appropriate method, the number of moles of H_2O_2 remained at each instant t is determined and the results are grouped in the table of **Document-2**:

t (min)	0	5	10	15	20	30	40	50	60
n (H₂O₂)10⁻⁴ mol	30	24.4	19.4	16.8	14.2	11.2	9.6	8.6	8.2

Document-2

ify that the initial number of moles of H₂O₂; n₀(H₂O₂) = 30 × 10⁻⁴ mol.

- 2.2.** Plot the curve that represents the variation of the number of moles of H₂O₂ as a function of time, n(H₂O₂) = f(t) within the time interval [0 - 60 min].

Take the following scale: abscissa: 1cm for 5 min; ordinate: 1cm for 5 × 10⁻⁴ mol.

- 2.3.** The rate of disappearance of H₂O₂ decreases as a function of time.

2.3.1. Justify this statement by referring to the curve n(H₂O₂) = f(t).

2.3.2. What is the kinetic factor responsible for this variation?

- 2.4.** The rate of disappearance of H₂O₂ at t = 20 min is 3.5 × 10⁻⁵ mol·min⁻¹. Deduce the rate of the reaction at this instant.

- 2.5.** Determine, graphically, the half-life time t_{1/2} of this reaction.

- 2.6.** Identify the chemical species present in the solution at the end of the reaction.

Exercise 2: (6points)

Study of a Household Product

Available is, a commercial household product containing hydrochloric acid.

The aim of this exercise is to determine the percentage by mass of HCℓ in this household product.

Given:

- M (HCℓ) = 36.5 g·mol⁻¹.
- Density of the household product solution: d = 1.07 g·mL⁻¹.
- This study is carried out at 25° C.
- Ion product of water: K_w = 1.0 × 10⁻¹⁴.

1. Behavior of Sodium Hydroxide in Water

Available are, in the laboratory, two solutions of sodium hydroxide (Na⁺ + HO⁻) with the indications given in the table of **Document-1**:

Solution	C (mol·L ⁻¹)	pH
(S)	7.8 × 10 ⁻²	12.9
(S ₁)	C ₁	pH ₁

Document-1

- 1.1.** Show that the solution (S) corresponds to a strong base solution.

- 1.2.** The solution (S₁) is prepared by diluting 10 times the solution (S). Choose, by justifying, the pH value of the solution (S₁).

a. 13.9

b. 12.9

c. 11.9

2. pH-metric Titration of the Household Product

In order to determine the percentage by mass of HCl in this commercial solution, one proceeds as follows:

- The commercial solution is diluted 50 times; the obtained solution is noted as (S_A).
- A pH-metric titration is carried out, at 25°C , of a volume $V_A = 10.0 \text{ mL}$ of the solution (S_A) with a solution (S) of sodium hydroxide of concentration $C_b = 7.8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

The volume of the basic solution added to reach equivalence is $V_{bE} = 11.2 \text{ mL}$.

- 2.1. Write the equation of the titration reaction.
- 2.2. Justify, based on the chemical species present, that the solution at equivalence is neutral.
- 2.3. Determine the molar concentration of hydrochloric acid in the solution (S_A).
- 2.4. Deduce the percentage by mass of HCl in this household product.

Exercise 3: (7 points) Identification of Organic Compounds

(A) and (B) are two organic compounds with saturated non-cyclic chains.

The aim of this exercise is to identify the two organic compounds (A) and (B) and to synthesize an ester (E) using one of these compounds.

1. Identification of Compounds (A) and (B)

In order to identify the compound (B), one realizes two chemical tests where the results are grouped in the table of Document-1:

	Reagents	Observation
Test 1	Compound (B) + 2,4-DNPH	Yellow-orange precipitate
Test 2	Compound (B)+Blue Fehling's Reagent	Brick-red precipitate

Document-1

- 1.1. Based on the results of the above two tests, deduce the family of compound (B).
- 1.2. Knowing that compound (B) is obtained by catalytic dehydrogenation of compound (A), indicate the family and the class of the compound (A).
- 1.3. Attribute to each of the compounds (A) and (B) the corresponding general molecular formula:
 - a. $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$
 - b. $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$
 - c. $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$

1.4. The elemental analysis of the compound (**B**) shows that the percentage by mass of oxygen is 22.22%.

1.4.1. Show that the molecular formula of compound (**B**) is C_4H_8O .

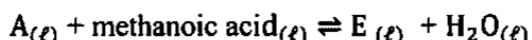
Given: Molar masses in g.mol⁻¹: H = 1 ; C = 12 ; O = 16

1.4.2. Write the two possible condensed structural formulas of compound (**B**).

1.4.3. Knowing that the carbon chain of the compound (**B**) is branched, identify the compounds (**B**) and (**A**).

2. Synthesis of an Ester (**E**)

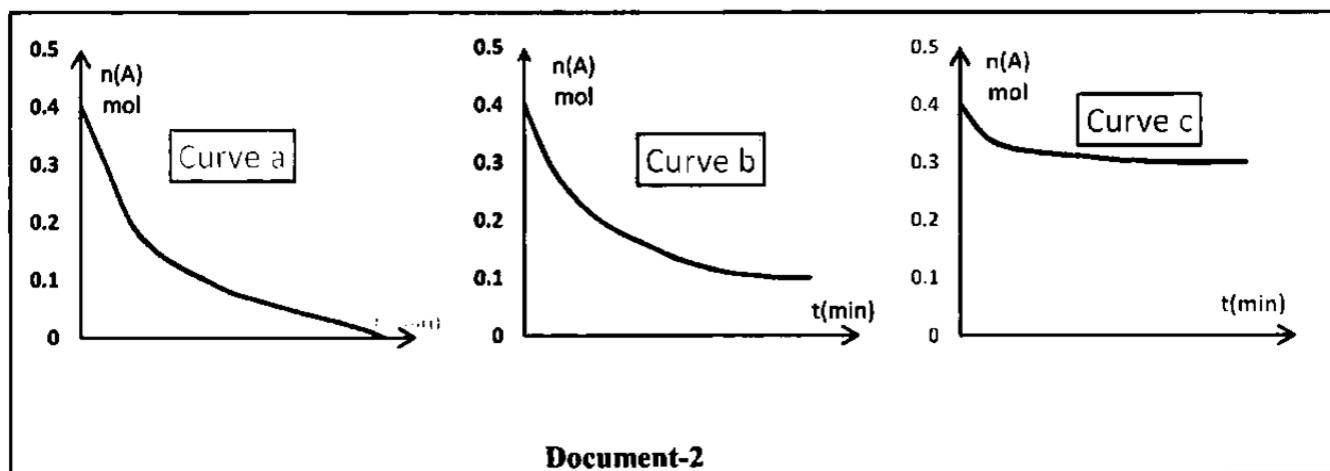
An ester (**E**) is used in food industry. Its smell resembles that of raspberry. In order to synthesize (**E**), a mixture formed of $n_1 = 0.5$ mol of methanoic acid and $n_2 = 0.4$ mol of compound (**A**) is heated to reflux. The reaction is represented by the given equation:



2.1. Write the condensed structural formula of the ester (**E**). Give its systematic name.

2.2. Indicate the importance of reflux heating.

2.3. Assuming that the esterification yield is 75%. Choose, by justifying, from **Document-2** the curve that corresponds to the evolution of the number of moles of compound (**A**) as a function of time.



Exercise 1: (7 points) Kinetics of the Decomposition Reaction of Hydrogen Peroxide

Part	Expected answer	Mark																				
1	<p>Upon dilution, the number of moles of the solute dissolved is conserved Then $n_{(\text{solute withdrawn})} = n_{(\text{solute in the prepared solution})}$, then $C_0 \cdot V_0 = C \cdot V$ Dilution factor; $f = \frac{C_0}{C} = \frac{V}{V_0} = \frac{1.78}{0.06} = 29.67$ $\frac{V}{V_0} = \frac{250 \text{ mL}}{V_0} = 29.67$, then $V_0 = 8.42 \text{ mL}$, this volume can be measured by a 10 mL graduated pipet, so set C is the convenient set.</p>	1																				
2.1	$n_0(\text{H}_2\text{O}_2) = C \cdot V = 30 \times 10^{-4} \text{ mol}$	0.5																				
2.2	<p>$n(\text{H}_2\text{O}_2) 10^{-4} \text{ mol}$</p> <table border="1"> <caption>Data points estimated from the graph</caption> <thead> <tr> <th>t (min)</th> <th>n(H₂O₂) 10⁻⁴ mol</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>30</td></tr> <tr><td>5</td><td>22</td></tr> <tr><td>10</td><td>18</td></tr> <tr><td>15</td><td>15</td></tr> <tr><td>20</td><td>14</td></tr> <tr><td>30</td><td>11</td></tr> <tr><td>40</td><td>9</td></tr> <tr><td>50</td><td>8</td></tr> <tr><td>60</td><td>7</td></tr> </tbody> </table>	t (min)	n(H ₂ O ₂) 10 ⁻⁴ mol	0	30	5	22	10	18	15	15	20	14	30	11	40	9	50	8	60	7	1
t (min)	n(H ₂ O ₂) 10 ⁻⁴ mol																					
0	30																					
5	22																					
10	18																					
15	15																					
20	14																					
30	11																					
40	9																					
50	8																					
60	7																					
2.3.1	<p>The rate of disappearance of H_2O_2 is equal to the negative of the slope of the tangent drawn on the curve $n(\text{H}_2\text{O}_2) = f(t)$ at point of abscissa t. From the curve, the negative slope of the tangent 1 is greater than the negative slope of tangent 2 therefore the rate of disappearance of H_2O_2 decreases with time.</p>	1																				
2.3.2	The involved kinetic factor is the concentration of the reactant H_2O_2 .	0.75																				
2.4	Rate of reaction = $\frac{r_{\text{H}_2\text{O}_2}}{2} = 1.75 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$.	0.75																				
2.5	<p>The half-life time of the reaction corresponds to the time needed for the initial number of moles of limiting reactant to reach half of its value. $n(\text{H}_2\text{O}_2)$ at $t_{1/2} = \frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2)}{2} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Graphically, $t_{1/2} = 18 \text{ min}$.</p>	1																				
2.6	The reaction is complete, at end of reaction H_2O_2 is totally decomposed, so the chemical species present, other than H_2O are: Fe^{3+} (catalyst), Cl^- (spectator ion).	1																				

Exercise 2: (6 points)

Study of a sanitary household product

Part	Expected answer	Mark
1.1	<p>A base is said to be strong if $[\text{HO}^-] = C_b$ $[\text{HO}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-12.9}} = 007.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and $C = 7.9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ then $[\text{HO}^-] = C_b$, hence this base is completely dissociated in water, it is a strong base.</p>	0.75
1.2	For a strong base solution, the pH of the solution decreases by one unit upon diluting	0.75

	this solution 10 times. Thus the new value of pH is 11.9	
2.1	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	0.75
2.2	The reaction is between a strong acid and a strong base, the chemical species that are present at equivalence point, other than water, are Na^+ and Cl^- , which are spectator ions (neutral particles). The pH is then equal to 7.	1
2.3	At equivalence point: according to the stoichiometric ratios: $n \text{ H}_3\text{O}^+$ (present in beaker in 10 mL) = $n \text{ HO}^-$ (added from burette in 11.2 mL) Knowing that, in a solution: $n = C \cdot V$ then: $C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_{bE}$ $C_a = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{V_a} = \frac{7.8 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times 11.2 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} = 0.0873 \text{ mol L}^{-1}$	1.25
2.4	$C_o = C_a \times 50 = 4.37 \text{ mol L}^{-1}$ $\% \text{ by mass} = \frac{m \text{ HCl}}{m \text{ solution}} \times 100$ $\frac{n \times M}{d \times V} \times 100 = \frac{C_o \times V \times M}{d \times V} \times 100 = \frac{4.37 \times 36.5}{1070} = 14.9\%$	1.5

Exercise 3: (7 points)

Identification of Organic Compounds

Part	Expected answer	Mark
1.1.	Test 1: compound B reacts with 2,4-DNPH, so (B) is a carbonyl compound (aldehyde or ketone). Test 2: Compound (B) reacts with Fehling's reagent, so (B) is an aldehyde	0.5
1.2.	Compound (A) is a primary alcohol	0.5
1.3.	The general formula of (A) is $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$; (B) is $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$	1
1.4.1.	According to the law of definite proportions $\frac{M(B)}{100} = \frac{M(O)}{\% O} ; 14n + 16 = \frac{16 \times 100}{22.22} = 72 \text{ g.mol}^{-1}$ $n = \frac{72 - 16}{14} = 4.$ Then the molecular formula of (B) is $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}.$	1
1.4.2.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \qquad \qquad \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CHO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0.5
1.4.3.	(B) is 2-methylpropanal: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CHO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ the carbon chain is conserved upon catalytic dehydrogenation of alcohols then (A) is: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2\text{OH} \quad \text{2-methyl-1-propanol} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1
2.1.	$\begin{array}{c} \text{HC} - \text{O} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\text{CH}} - \text{CH}_3 \quad \text{2-methylpropyl methanoate} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1
2.2.	Reflux heating increases the rate of the esterification reaction without any loss of the reagents	0.5
2.3.	If esterification reaction is complete $R(A) = \frac{0.4}{1} < R(\text{HCOOH}) = \frac{0.5}{1}$ then compound (A) is the limiting reactant The percentage yield of the reaction is 75% $n(A)_{\text{consumed}} = \frac{75}{100} n(A)_{\text{initial}} = 0.75 \times 0.4 = 0.3 \text{ mol}$ $n(A)_{\text{equilibrium}} = n(A)_{\text{initial}} - n(A)_{\text{consumed}} = 0.4 - 0.3 = 0.1 \text{ mol}$ then the correct curve is curve b.	1

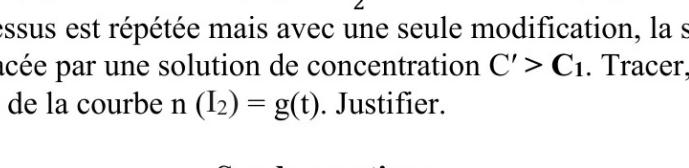
الاسم:	مسنوبة في مادة الكيمياء
الرقم:	اللغة: مائة ونصف

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

En milieu acide, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) réagit lentement et totalement avec les ions iodure (I^-). L'équation de cette réaction est la suivante :



L'objectif de cet exercice est d'étudier, à température constante T, la cinétique de cette réaction.

1. Etude préliminaire

Pour étudier la cinétique de cette réaction, on introduit dans un erlenmeyer, à température constante T :

- Un volume $V_1 = 10,0\text{ mL}$ d'une solution d'iodure de potassium ($K^+ + I^-$) de concentration molaire $C_1 = 0,1\text{ mol L}^{-1}$.

- Un volume $V_2 = 18,0\text{ mL}$ d'une solution d'acide sulfurique (en excès).

A l'instant $t = 0$, un volume $V = 2,0\text{ mL}$ d'une solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) de concentration $C = 0,1\text{ mol L}^{-1}$ est ajouté dans l'erlenmeyer. Le nombre de moles de diiode formé à différents instants t est déterminé par une méthode appropriée. Les résultats sont rassemblés dans le tableau du **Document-1**.

t (min)	0	4	8	12	16	20	24
$n(I_2) \times 10^{-5} \text{ mol}$	0	8	12	14	15,2	16	16,6

Document-1

1.1. Montrer que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est le réactif limitant.

1.2. Préciser si l'instant $t = 24$ min représente la fin de la réaction.

2. Etude cinétique

2.1. Tracer la courbe qui représente la variation du nombre de moles de diiode I_2 formé en fonction du temps, $n(I_2) = f(t)$ dans l'intervalle de temps [0 – 24] min.

Prendre les échelles suivantes : en abscisses : 1 cm pour 2 min ;

en ordonnées : 1 cm pour 2×10^{-5} mol.

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

2.3. La vitesse de formation de diiode diminue au cours du temps.

2.3.1. Justifier cette proposition en se référant à la courbe $n(I_2) = f(t)$.

2.3.2. Indiquer le facteur cinétique responsable de cette variation.

2.4. La vitesse instantanée de formation de diiode à un instant t est notée $v(I_2)$. Choisir la relation qui correspond à la vitesse de disparition des ions iodure I^- , $v(I^-)$, au même instant t.

$$\text{a- } v(I^-) = v(I_2) \quad \text{b- } v(I^-) = \frac{v(I_2)t}{2} \quad \text{c- } v(I^-) = 2v(I_2)$$

2.5. La même étude ci-dessus est répétée mais avec une seule modification, la solution d'iodure de potassium est remplacée par une solution de concentration $C' > C_1$. Tracer, sur le même graphe de la question 2.1, l'allure de la courbe $n(I_2) = g(t)$. Justifier.

Exercice 2 (6 points) Soude caustique

La soude caustique 30% est une solution commerciale d'hydroxyde de sodium. Elle est utilisée pour éliminer les déchets organiques. Le but de cet exercice est de déterminer le pourcentage massique de NaOH dans cette solution commerciale.

Page 1 de 4

Données :

- Masse molaire de NaOH : $M(NaOH) = 40 \text{ g.mol}^{-1}$

- Masse volumique de la solution commerciale : $\rho = 1,34 \text{ g.mL}^{-1}$

- Cette étude est réalisée à 25°C

- Le produit ionique de l'eau à 25°C : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$.

1- Etude préliminaire

L'hydroxyde de sodium NaOH est une **base forte**.

Le pH d'une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+ + HO^-$) de concentration C est égal à 10,4.

Choisir, au tableau du **Document-1**, l'ensemble convenable pour préparer la solution (S_1). Justifier

Ensemble 1	Ensemble 2	Ensemble 3
Bécher de 100 mL Pipette jaugée de 5 mL Fiole jaugée de 1000 mL	Bécher de 100 mL Pipette graduée de 5 mL Fiole jaugée de 500 mL	Bécher de 100 mL Pipette jaugée de 5 mL Fiole jaugée de 500 mL

Document-1

3- Dosage pH-métrique de la solution (S_1)

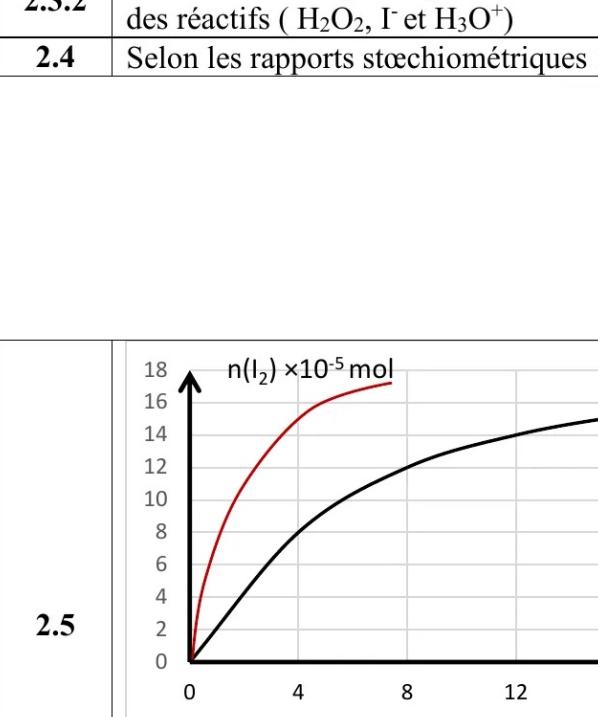
On introduit un volume $V_{(S_1)} = 10,0\text{ mL}$ de la solution (S_1) dans un bêcher et on y ajoute de l'eau distillée afin de bien immerger l'électrode du pH-mètre. On réalise ensuite un dosage pH-métrique, en ajoutant progressivement dans le bêcher une solution d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$) de concentration molaire $C_4 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

3.1. Ecrire l'équation de la réaction de dosage.

3.2. Choisir, de la liste ci-dessous, deux caractéristiques de la réaction de dosage :

Réversible	Totale	Rapide	Lente	Unique
------------	--------	--------	-------	--------

3.3. Préciser, parmi les deux courbes du **Document-2**, celle qui représente la variation du pH de la solution dans le bêcher en fonction du volume d'acide ajouté par le dosage réalisé ci-dessus.



Document-2

3.4. Justifier, en se basant sur les espèces présentes dans la solution, que le pH à l'équivalence est $pH_E = 7$.

3.5. Déterminer la concentration molaire C_1 de la solution (S_1) en hydroxyde de sodium.

3.6. Montrer que la concentration molaire en hydroxyde de sodium de la solution commerciale est $C_0 = 10,0 \text{ mol L}^{-1}$.

3.7. Déterminer le pourcentage massique en NaOH dans la solution commerciale.

Page 2 de 4

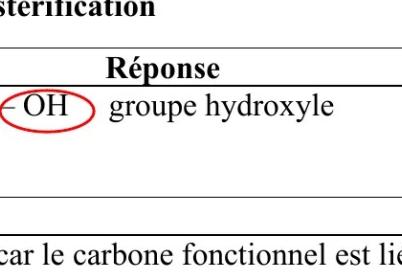
Exercice 3 (7 points) Réaction d'estérification

Les esters ont souvent une odeur agréable. On les trouve naturellement dans les fruits et les légumes. Ils sont obtenus par extraction ou par synthèse.

Le but de cet exercice est d'identifier un ester (E) à odeur fruitée et d'étudier sa réaction de synthèse.

1. Etude de la structure d'un alcool (A)

La formule semi-développée d'un alcool (A) est donnée ci-dessous :



1.1. Recopier la formule de l'alcool (A), encadrer et nommer son groupe fonctionnel.

1.2. Donner le nom systématique de l'alcool (A).

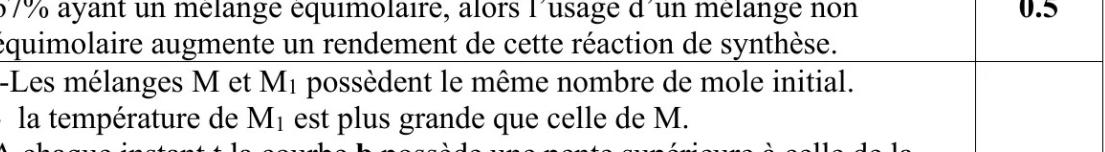
1.3. Justifier les affirmations suivantes :

1.3.1. L'alcool (A) est un alcool primaire.

1.3.2. La molécule de l'alcool (A) est chirale.

1.4. Représenter, selon Cram, les deux énantiomères de la molécule de l'alcool (A).

2. Synthèse de l'ester (E) L'ester (E) est un composé au goût sucré. Au laboratoire, il peut être préparé à partir de l'acide éthanoïque et de l'alcool (A) selon la réaction d'équation suivante :



2.1. Donner la formule semi-développée de l'acide éthanoïque.

2.2. Choisir, parmi les 2 formules semi-développées A et B du **Document-1**, celle qui correspond à l'ester (E).

Formule semi-développée A	Formule semi-développée B
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{O} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Document-1

2.3. Donner le nom systématique de l'ester (E).

2.4. On chauffe à reflux un mélange formé de 0,1 mol d'acide éthanoïque, 0,2 mol d'alcool (A) et de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré comme catalyseur.

À l'équilibre, la masse de l'ester obtenu est 11,05 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 de l'ester (E) est : $M = 130 \text{ g.mol}^{-1}$.

Document-2

2.4.1. Déterminer le rendement de la réaction de synthèse de l'ester (E) à l'équilibre.

2.4.2. Déduire l'importance d'utiliser un mélange initial non-équimolaire de réactifs sur la réaction de synthèse de l'ester (E).

3. Facteurs influant sur la vitesse de la réaction d'estérification.

Pour étudier l'influence de la température et du catalyseur sur la réaction d'estérification, on réalise les trois mélanges réactionnels représentés dans le tableau du **Document-3**.

Page 3 de 4

Mé lange réactionnel	Nombre de moles d'acide éthanoïque	Nombre de moles d'alcool (A)	Température	Catalyseur	Courbe correspondante dans le Document-4
M	1,0 mol	1,0 mol	20°C		a
M ₁	1,0 mol	1,0 mol	70°C		b
M ₂	1,0 mol	1,0 mol	20°C	H ₂	