

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

#### **Données :**

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

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

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

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

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

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

On mélange un volume  $V_1$  de la solution (S) et un volume  $V_2$  d'une solution de chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ ) de concentration  $C_a = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . On obtient 200 mL d'une solution tampon de 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 bécher un mélange équimolaire du composé A et d'ammoniac  $\text{NH}_3$ . 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  $\alpha$ -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

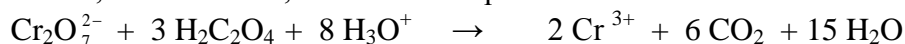
Dans le but de réaliser deux suivis cinétiques, on dispose des solutions suivantes :

- 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 :

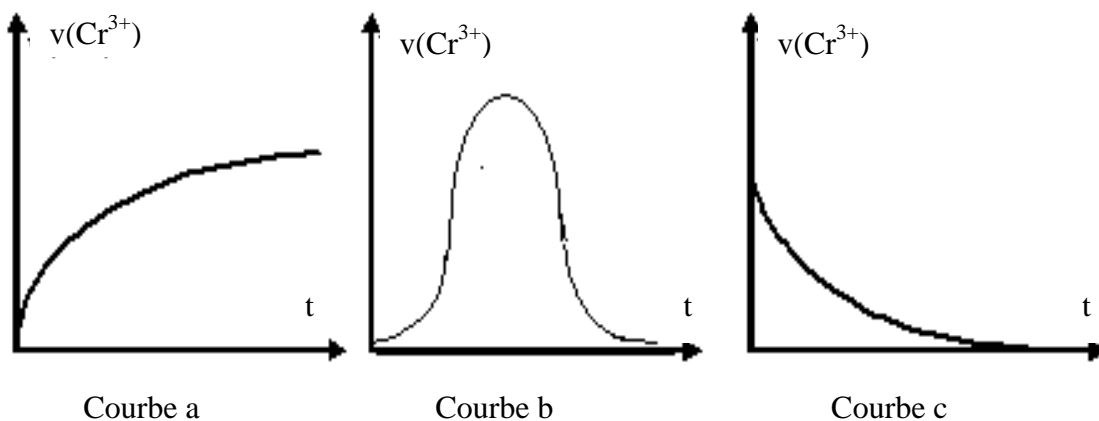


Par une méthode appropriée, on suit la variation de la concentration des ions bichromate en fonction du temps. On en déduit la variation de la concentration des ions  $Cr^{3+}$  formés.

Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

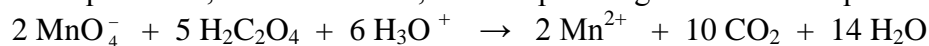
t (s)	10	20	40	60	100	140	180	240	300
$[Cr^{3+}] (10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$	1,2	2,2	4,0	5,5	7,5	9,1	10,3	11,5	12,2

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

On introduit, dans un bécher, un volume  $V_1 = 10$  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 1 : 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 <sub>3</sub> ) 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 : $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$	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 <sub>b</sub> : $10^{-4,8} = \frac{[\text{HO}^-]^2}{C_b - [\text{HO}^-]} = \frac{(10^{-3,4})^2}{C_b - 10^{-3,4}}$ C <sub>b</sub> = 0,01 mol L <sup>-1</sup> .	0.5
1.5	Le coefficient de dissociation α est donné par : $\alpha = \frac{n(\text{NH}_3)\text{dissocié}}{n(\text{NH}_3)\text{apporté}} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{C_b} = \frac{[\text{HO}^-]}{C_b} = \frac{10^{\text{pH}-14}}{C} = \frac{1,0 \times 10^{-3,4}}{1,0 \times 10^{-2}}$ α = 10 <sup>-1,4</sup> = 0,04.	0.75
1.6	Le volume du gaz ammoniac : V = n x V <sub>m</sub> = C <sub>b</sub> x V <sub>(S)</sub> x V <sub>m</sub> = 0,01 x 1 x 24 = 0,24 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 : $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{NH}_4^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq})$	0.5
2.2	Les quantités initiales de NH <sub>3</sub> et NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> se conservent dans la solution obtenue. pH = pKa + 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 <sub>1</sub> + V <sub>2</sub> = 200 mL. D'où V <sub>1</sub> = 55 mL.	1
2.3.1	L'équation de la réaction est : $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	0.5

<b>2.3.2</b>	$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{NH}_3_{(aq)} \rightarrow \text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	<b>1.5</b>
Etat initial( en mol)	$5.10^{-4} \quad 5,5.10^{-4} \quad 8,7.10^{-4}$	
Solution résultante	$- \quad 5.10^{-5} \quad 13,7.10^{-4}$	
	$\text{solvant} \quad \text{solvant}$	
$\text{pH} = 9,20 + \log \frac{\frac{5 \times 10^{-5}}{\text{V}(\text{mélange})}}{\frac{13,7 \times 10^{-4}}{\text{V}(\text{mélange})}} = 7,76.$		

### 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	L'équation de la réaction entre A et B est : $\text{CH}_3 - \text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ Le nom de l'ester est : éthanoate de 1-méthylpropyle.	1
3.2	% de A estérifié = $\frac{n(\text{A}) \text{ estérifié}}{n(\text{A}) \text{ initial}} \times 100 = \frac{n(\text{A}) \text{ initial} - n(\text{A}) \text{ restant}}{n(\text{A}) \text{ initial}} \times 100 = \frac{0,2 - 0,08}{0,2} \times 100 = 60\%.$	0.75
4.1	L'équation de cette réaction : $\text{CH}_3 - \text{CO}_2\text{H} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{CO}_2^- + \text{NH}_4^+$ Le nom du composé D est l'éthanoate d'ammonium	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	L'amide formé est $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{NH}_2$ ; c'est l'éthanamide.	0.5
5.1	Le nombre de dipeptides obtenus dans cette réaction est quatre.	0.5
5.2	La formule semi-développée est : $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{NH} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CO}_2\text{H}$	0.75

### Troisième exercice (7 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1		1
1.2	<p>Par définition : <math>v(\text{Cr}^{3+}) = \frac{d[\text{Cr}^{3+}]}{dt}</math> à <math>t = 100</math> s.</p> <p>Graphiquement, cette vitesse représente la pente de la tangente à la courbe <math>[\text{Cr}^{3+}] = f(t)</math> au point d'abscisse <math>t = 100</math> s.</p> <p>On considère sur cette tangente deux points A et B dont les coordonnées sont les suivantes : A (0 ; <math>3,2 \times 10^{-3}</math>) et B (200 ; <math>12,0 \times 10^{-3}</math>).</p> $v(\text{Cr}^{3+}) = \frac{12 \cdot 10^{-3} - 3,2 \cdot 10^{-3}}{200 - 0} = 4,4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ <p>D'après l'équation de la réaction, on peut écrire :</p> $v(\text{réaction})_{t=100} = \frac{v(\text{Cr}^{3+})}{2} = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	1.5
1.3	<p>D'après la courbe <math>v(\text{Cr}^{3+})</math> est maximale à <math>t = 0</math>, et diminue avec le temps. Comme la réaction est totale, cette vitesse s'annule à la fin de la réaction. Donc, la courbe correspondante est la courbe c.</p>	1
2.1	<p>La disparition de la coloration est due à la disparition des ions permanganate ajouté. <math>\text{MnO}_4^-</math> est le réactif limitant.</p>	0.5
2.2	<p>Le volume minimal qu'on doit ajouter doit être au moins égal à un volume <math>V_3</math> tel que : <math>\frac{n(\text{MnO}_4^-) \text{ ajouté}}{2} = \frac{n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \text{ initial}}{5}</math> ou <math>\frac{C_3 \times V_3}{2} = \frac{C_1 \times V_1}{5}</math> ;</p> <p>D'où <math>V_3 = \frac{2 \times C_1 \times V_1}{5 \times C_3} = \frac{2 \times 0,1 \times 10}{5 \times 0,02} = 20 \text{ mL}</math>.</p>	1.25
2.3.1	<p>Dans chaque ajout, <math>n(\text{MnO}_4^-)</math> est le même et la durée de disparition de la couleur de ces ions diminue chaque fois, donc la vitesse de disparition de ces ions augmente.</p>	1



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

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

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	Le résultat du premier test montre que la solution aqueuse de A ne contient pas d'ions. 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. Le résultat du troisième test montre que A peut être un alcool primaire ou secondaire car, par déshydrogénation, il a donné un composé carbonyle qui donne un précipité jaune avec la 2,4-DNPH.	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	D'après l'équation : $C_nH_{2n+1}OH + SOCl_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}Cl + SO_2 + HCl$ on a : $n(A) \text{ initial} = n(C_nH_{2n+1}Cl) \text{ formé}$ ; $\frac{\mu \times V}{M(A)} = \frac{m(RCl)}{M(RCl)}$ . 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 $C_4H_9OH$ ( $C_4H_{10}O$ )	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 déshydrogénation 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	Les équations sont : Réaction avec le sodium $2 CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH + 2 Na \rightarrow 2 CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - ONa + H_2$ Déshydrogénation : $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2 - CHO + H_2$ Déshydratation intramoléculaire : $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH = CH_2 + H_2O$	1.5