

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.

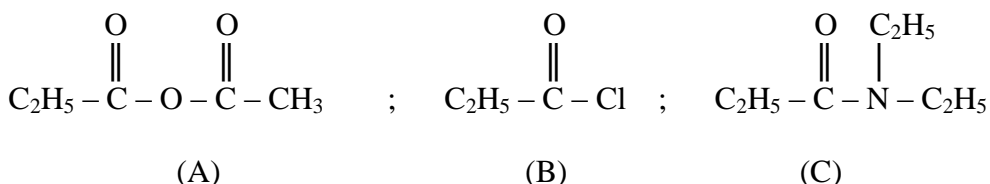
Le but de cet exercice est de reconnaître quelques dérivés d'acides, leurs actions et leurs préparations.

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.

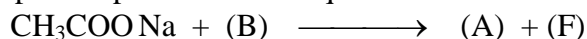
2- Préparation du composé (A)

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 bécher sec contenant un excès d'éthanoate de sodium solide CH_3COONa .

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 bécher sec. Justifier.

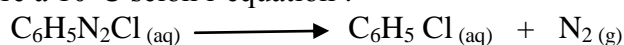
3- Préparation d'un ester (E) à partir du composé (B)

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- Dédurre 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 :
$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}]_t = 8,0 \times 10^{-2} - 1,2 \times V(\text{N}_2)$$
 où $V(\text{N}_2)$ 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 $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$. 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- Dédurre 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 : $\text{HCO}_{3(\text{aq})}^- + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$
 - 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)

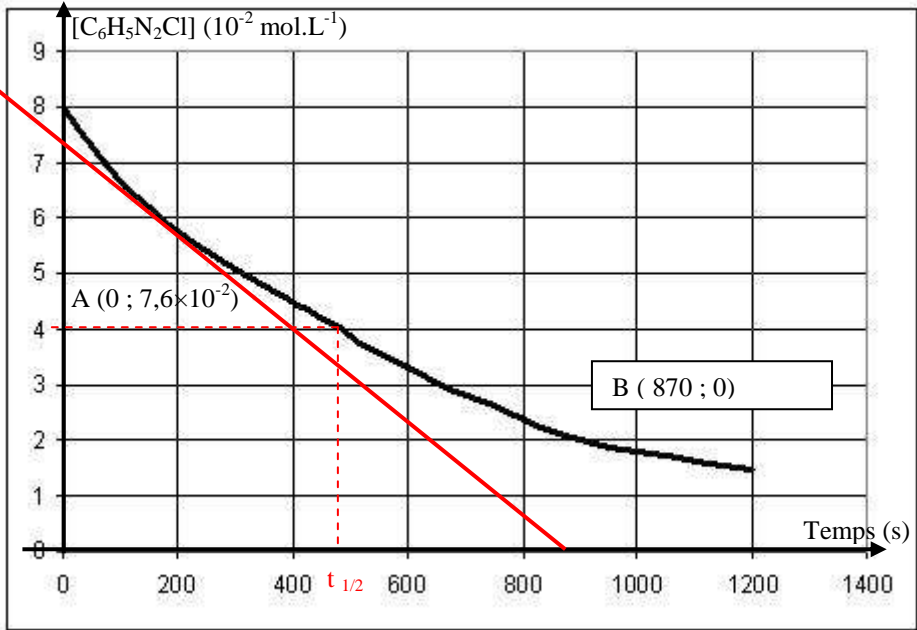
Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	- Le nom de (A) : anhydride éthanoïque propanoïque Le nom de (B) : chlorure de propanoyle	0.5
1.2	L'équation de la réaction est : $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{COOH} + \text{SOCl}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 - \text{COCl} + \text{HCl} + \text{SO}_2$	0.5
2.1	la formule du composé (C) est NaCl.	0.25
2.2	$n(\text{B}) \text{ réagissant} = n(\text{A}) \text{ formé} = \frac{m(\text{A}) \text{ formé}}{M(\text{A})} = \frac{6,9}{116} = 0,06 \text{ mol.}$ $n(\text{B}) \text{ initial} = \frac{m(\text{B}) \text{ initial}}{M(\text{B})} = \frac{\text{Volume}(\text{B}) \times \rho(\text{B})}{M} = \frac{7 \times 1.065}{92,5}$ $= \frac{7,455}{92,5} = 0,08 \text{ mol.}$. % de (B) liquide qui a réagi = $\frac{n(\text{B}) \text{ réagissant}}{n(\text{B}) \text{ initial}} \times 100 = \frac{0,06}{0,08} \times 100 = 75 \%$	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	D'après la stœchiométrie : $n(\text{ester}) \text{ formé} = n(\text{B}) \text{ initial} = 0,05 \text{ mol.}$ Par conséquent, $M(\text{Ester}) = \frac{m(\text{E})}{n(\text{E})} = \frac{5,8}{0,05} = 116 \text{ g. mol}^{-1}$	0.5
3.2	D'après la loi de conservation de masses : $M(\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}) + M(\text{D}) = M(\text{ester}) + M(\text{HCl})$ $M(\text{D}) = (116 + 36,5) - 92,5 = 60 \text{ g. mol}^{-1}.$ L'alcool (D : R-OH) de formule $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{OH}$ $M(\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{OH}) = 14x + 18 = 60 \Rightarrow x = 3.$ Par conséquent la formule moléculaire de l'alcool (D) est $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$.	0,75
3.3.1	Le composé (M) est un carbonyle : un aldéhyde ou une cétone puisqu'elle donne un précipité jaune avec la 2,4- DNPH. Mais puisque le composé carbonylé a donné un précipité rouge brique avec la liqueur de Fehling, (M) est un aldéhyde En conséquence l'alcool (D) est primaire, puisqu'il a produit un aldéhyde par déshydrogénation.	0.5
3.3.2	Les formules structurales : Composé (D) : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$, propan-1-ol. Composé (M) : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$; propanal Composé (E) : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$; propanoate de propyle.	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 : $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{COCl} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2 - \text{NH} \longrightarrow (\text{C}) + \text{HCl}$	0.5
2.1	la formule du composé (F) est NaCl.	0.25
2.2	$n(\text{B}) \text{ réagissant} = n(\text{A}) \text{ formé} = \frac{m(\text{A}) \text{ formé}}{M(\text{A})} = \frac{6,9}{116} = 0,06 \text{ mol.}$ $n(\text{B}) \text{ initial} = \frac{m(\text{B}) \text{ initial}}{M(\text{B})} = \frac{\text{Volume}(\text{B}) \times \rho(\text{B})}{M} = \frac{7 \times 1,065}{92,5}$ $= \frac{7,455}{92,5} = 0,08 \text{ mol.}$. % de (B) liquide qui a réagi = $\frac{n(\text{B}) \text{ réagissant}}{n(\text{B}) \text{ initial}} \times 100 = \frac{0,06}{0,08} \times 100 = 75 \%$	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 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$, car il provient d'un dérivé d'acide saturé et d'un monoalcool saturé. $M(\text{E}) = 14n + 32 = 130$; $n = 7$. la formule moléculaire de (E) est $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$.	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 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (alcool saturé)	0,75
3.3	Les formules possibles : $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} ; \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2\text{OH} \quad ; \quad \text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{C}} - (\text{CH}_3)_2 \end{array}$	1
3.4	Le nom de cet alcool est : butan-2-ol.	0.25
3.5	L'ester (E) est : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{O} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 ;$ c'est le propanoate de 1-méthylpropyle.	0.75

Deuxième exercice (7 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	À t_∞ $n(\text{N}_2) \text{ formé} = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl})_{\text{initial}} = C_0 \cdot V_0 = 0,08 \cdot 35 \cdot 10^{-3} = 2,8 \cdot 10^{-3}$ mol. $V(\text{N}_2)_\infty = \frac{n(\text{N}_2) \cdot R \cdot T}{P} = \frac{2,8 \cdot 10^{-3} \times 0,082(273 + 17)}{1} = 66,6 \cdot 10^{-3} \text{ L.}$	1.25

1.2	n est le nombre de mole de $C_6H_5N_2Cl$ qui a réagi à la date t soit $n(C_6H_5N_2Cl)_{\text{restant}} = (n_{\text{initial}} - n_{\text{réagissant}}) = n_{\text{initial}} - n(N_2)_{\text{formé}}$ or $n(N_2)_{\text{formé}} = V(N_2) \cdot P/R.T.$ 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} . $C_a \times V_a = C_b \times V_{\text{BE}}$ 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 $\text{p}K_a + \log \frac{[\text{HCO}_3^-(\text{aq})]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]}$ 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