

الدورة الإستثنائية للعام 2009	امتحانات الشهادة الثانوية العامة الفرع : علوم عامة	وزارة التربية والتعليم العالي المديرية العامة للتربية دائرة الامتحانات
الاسم: الرقم:	مسابقة في مادة الكيمياء المدة ساعتان	

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

Traiter les trois exercices suivants:

Premier exercice (6 points)
Préparation d'un ester

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

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

Donnée :

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

1- Identification du composé (A)

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

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

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

1.3- On soumet (A) aux tests suivants :

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

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

2- Réactions chimiques à partir de (A)

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

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

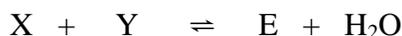
La deuxième partie est chauffée, en présence d'un catalyseur d'hydrogénation. On recueille le composé organique formé, noté (Y).

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

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

3- Préparation d'un ester (E)

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



3.1- Écrire la formule semi-développée de l'ester E. Donner son nom.

3.2- Montrer que la quantité initiale de X (ou de Y) est $n = 0,6$ mol, sachant que la constante d'équilibre associée à cette équation est $K_c = 4,0$.

3.3- On utilise à la place de X son dérivé chloré pour préparer l'ester E.

3.3.1- Écrire la formule semi-développée de ce dérivé et donner son nom.

3.3.2- Calculer, alors, la quantité de l'ester formé à la fin de cette réaction à partir de la même quantité de matière de ce dérivé (0,6 mol).

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

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

Donnée :

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

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

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

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

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

On dispose du matériel suivant :

fioles jaugées de 50, 100 et 250 mL ;

béchers de 100, 250 et 500 mL ;

pipettes jaugées de 5, 10 et 25 mL ;

burette de 25 mL ;

pH-mètre et son électrode ;

agitateur magnétique et son barreau.

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

1.1.1- la préparation de la solution à doser ;

1.1.2- le dosage.

1.2- La solution d'hydroxyde de sodium de concentration $2,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ a été préparée juste avant son utilisation en diluant avec précision une solution de concentration $1,0 \times 10^{-1}$ mol.L⁻¹.

Choisir, en justifiant de la liste ci-dessus, le matériel à utiliser pour cette préparation.

2- Suivi pH-métrique

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

On obtient le tableau de résultats ci-après où Vb est le volume de la solution d'hydroxyde de sodium versé.

Vb (mL)	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	11,0	12,0
pH	3,1	3,5	3,8	4,1	4,3	4,6	4,8	5,1

Vb (mL)	13,0	13,5	14,0	14,5	15,0	16,0	18,0	20,0
pH	5,6	6,3	7,5	9,1	9,8	10,2	10,6	10,8

- 2.1- Écrire l'équation de la réaction de dosage.
- 2.2- Tracer, sur un papier millimétré, le graphe $\text{pH} = f(\text{Vb})$. Prendre les échelles suivantes : 1 cm pour 1 mL en abscisses et 1 cm pour 1 unité pH en ordonnées.
- 2.3- Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence.
- 2.4- Déterminer graphiquement le pKa du couple acide ascorbique/ion ascorbate.
- 2.5- Déterminer la concentration de la solution S. En déduire la masse d'acide ascorbique contenue dans un comprimé. Ce résultat est-il compatible avec l'indication (500) du fabricant «VITAMINE C 500» ?

3- Vitamine C tamponnée

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

acide ascorbique : 247 mg.

ascorbate de sodium : 284 mg.

- 3.1- Déterminer à partir des indications de l'étiquette les quantités de matière (en moles) d'acide ascorbique et d'ions ascorbate présentes dans le comprimé.
- 3.2- On dissout un comprimé de vitamine C tamponnée dans de l'eau distillée. Déterminer le pH de la solution obtenue.
- 3.3- Sachant que le pH à l'intérieur de l'estomac est voisin de 1.
 - 3.3.1- Indiquer quelle est la forme prédominante du couple HA/A^- dans l'estomac.
 - 3.3.2- Justifier par le calcul l'indication "acide ascorbique total : 500 mg" portée encore par l'étiquette.

Troisième exercice (7 points)

Cinétique de la réaction de préparation du chlorure méthylique

Le chlorure méthylique ou le chlorométhane ($\text{CH}_3 - \text{Cl}$) était un réfrigérant largement utilisé, mais à cause de sa toxicité cette utilisation a été arrêtée.

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

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

Donnée :

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

La masse molaire du chlorométhane est $50,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

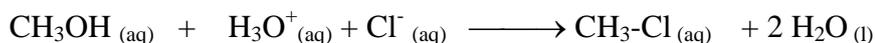
Le volume molaire gazeux aux conditions de l'expérience est $24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La zone de virage du bleu de bromothymol est :

Teinte acide	Teinte neutre	Teinte basique
Jaune	Vert	Bleu

1- Chloration du méthanol

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



Cette réaction est lente et totale.

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

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

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

La solution obtenue est notée (S).

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

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

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

2- Étude expérimentale

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

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

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

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

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

3 - Étude cinétique

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

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

3.3- Déterminer les vitesses moyennes de disparition v_1 et v_2 des ions H_3O^+ respectivement :

3.3.1- entre $t_1 = 0$ et $t_2 = 158$ min ;

3.3.2- entre $t_2 = 158$ min et $t_3 = 316$ min.

3.3.3- Comparer v_1 et v_2 . Interpréter.

4- Le chlorométhane gazeux libéré

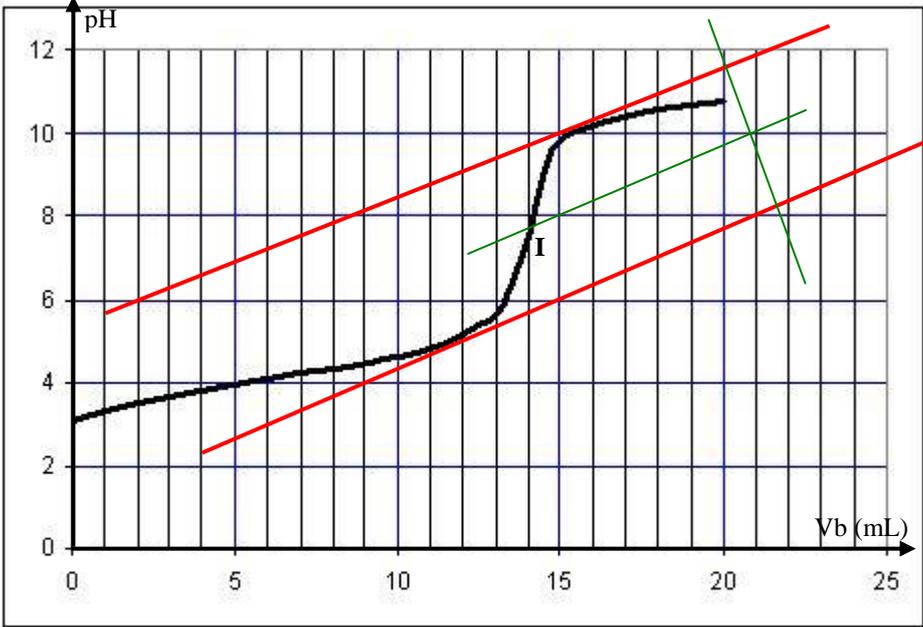
Déterminer, à $t = 632$ min, le volume du chlorométhane gazeux libéré, sachant que sa solubilité dans l'eau est de $5,325 \text{ g.L}^{-1}$ dans les conditions de l'expérience.

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

Premier exercice (6 points)
Préparation d'un ester

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

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

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1.1	Préparation de la solution : -fiolle jaugée de 100mL pour préparer la solution -Pipette jaugée de 10 mL pour prélever les 10 mL	0,5
1.1.2	Dosage : -Burette de 50 mL pour verser la solution d'hydroxyde -Agitateur magnétique et son barreau pour agiter la solution -pH mètre et son électrode pour prélever le pH. -Bécher pour réaliser le dosage.	0,75
1.2	Le facteur de dilution est $f = \frac{C_1}{C_2} = 5$. Le volume de la solution finale (fille) doit être 5 fois le volume de la solution initiale (mère). On peut utiliser l'ensemble suivant : Bécher 50, pipette 10 mL pour prélever la solution mère qu'on l'introduit dans la fiole de 50 mL.	0,50
1.3	L'équation de la réaction de dosage est : $HA + HO^- \rightarrow H_2O + A^-$	0,5
1.4	Tracé de la courbe pH = f(V) 	1
2.3	Les coordonnées du point d'équivalence déterminées par la méthode des tangentes // sont : $V_{bE} = 14,2$ mL et $pH = 7,8$	0.5
2.4	$pK_a = pH$ lorsque $[HA] = [A^-]$. Sa valeur obtenue en considérant le pH qui correspond à la demi-équivalence, où $V_b = \frac{14,2}{2}$ et $pH = pK_a = 4,2$.	0.5
2.5	À l'équivalence les réactifs réagissent totalement et leurs quantités sont dans les proportions stoechiométriques.	1

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

Troisième exercice (7 points)

Cinétique de la réaction de préparation du chlorure méthylique

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

3.2	En utilisant la relation : $C_a = 0.04 \times V_{bE(\text{in ml})}$, on cherche la valeur qui manque : $1,67 \text{ mol.L}^{-1}$ à $t = 79 \text{ min}$.	0.5
3.3.1	La vitesse moyenne de la disparition du H_3O^+ est donnée par : $v(\text{H}_3\text{O}^+) = - \frac{\Delta[\text{H}_3\text{O}^+]}{\Delta t}$ $v_1 = - \frac{1,52 - 1,85}{158} = 2,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	0.5
3.3.2	$v_2 = - \frac{1,30 - 1,52}{316 - 158} = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	0.25
3.3.3	$v_2 < v_1$. La vitesse moyenne de disparition des ions H_3O^+ diminuent au cours du temps. Cette diminution est due à la diminution de la concentration des réactifs (facteur cinétique).	0.75
4	À $t = 632 \text{ min}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,98 \text{ mol.L}^{-1}$. D'après la stoechiométrie de l'équation, on a : $n(\text{CH}_3\text{-Cl})_{\text{total obtenu}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{réagissant}}$ Mais $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{réagissant}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{o}} - n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{restant}} =$ $([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{o}} - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{restant}}) \times V_{\text{total}} = (1,85 - 0,98) \times 0,2 = 0,174 \text{ mol}$ Par conséquent : $n(\text{CH}_3\text{-Cl})_{\text{total obtenu}} = 0,174 \text{ mol}$ D'après la valeur de solubilité, on a : $m(\text{CH}_3\text{-Cl})_{\text{total dissous}} = S_{\text{g/L}} \times V = 5,325 \times 0,2 = 1,065 \text{ g}$, $n(\text{CH}_3\text{-Cl})_{\text{dissous}} = \frac{m}{M} = \frac{1,065}{50,5} = 0,021 \text{ mol}$ $n(\text{CH}_3\text{-Cl})_{\text{recueilli après 632 min}} = 0,174 - 0,021 = 0,153 \text{ mol}$ $V(\text{CH}_3\text{-Cl})_{\text{recueilli après 632 min}} = 0,153 \times 24 = 3,67 \text{ L}$.	1.25