

الدورة الإستثنائية للعام ٢٠٠٨	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 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 quelques composés organiques**

L'oxydation ménagée d'un alcool (A) donne un monoacide carboxylique (B) à chaîne carbonée, saturée et ouverte.

L'objectif de cet exercice est d'identifier (A) et (B) et d'étudier leur réaction d'estérification.

Donnée :

- $M(H) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(C) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$

- Le rendement d'estérification est de 67 % pour un mélange équimolaire d'acide carboxylique et d'alcool primaire.

1- Identification de (A) et (B)

Le pourcentage massique de l'oxygène dans l'acide (B) est 36,36 %

1.1-Montrer que la formule moléculaire de (B) est $C_4H_8O_2$. En déduire celle de (A).

1.2-Identifier (A) et (B), sachant que la chaîne carbonée de (A) est ramifiée.

2- Estérification de l'alcool (A)

On chauffe un mélange de 1 mol de (A) et de 2 mol de (B) en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Après un certain temps, un équilibre homogène s'établit de constante $K_C = 4$

2.1- Écrire l'équation de cette réaction. Donner le nom systématique du composé organique (C) formé.

2.2- Déterminer la quantité de matière de (C) formée à l'équilibre. En déduire le rendement de cette estérification.

2.3- Ce rendement dépasse 67 %. Expliquer, si chacune des trois propositions suivantes justifie ce fait :

2.3.1- chauffage du milieu réactionnel.

2.3.2- présence de quelques gouttes d'acide sulfurique dans le milieu réactionnel.

2.3.3- utilisation d'un mélange initial non équimolaire des réactifs.

2.4- Pour rendre totale la réaction de formation de (C), on remplace l'acide (B) par l'un des deux composés (B') et (B''). Les équations des réactions sont les suivantes :



Identifier(B') et (B'').

Deuxième exercice (7 points)
Réaction de décomposition de N₂O₅

Le pentoxyde d'azote se décompose totalement, en phase gazeuse, sous l'action de la chaleur selon l'équation suivante : $2 \text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$.

Donnée :

- Tous les gaz sont considérés parfaits.
- La constante du gaz parfait est $R = 0,082 \text{ atm.L.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

1- Décomposition de N₂O₅ dans un récipient à volume constant

On introduit $n_0 = 1 \text{ mol}$ de N₂O₅ dans un récipient de volume constant $V = 10 \text{ L}$, maintenu à une température $T = 413 \text{ K}$.

- 1.1- Calculer, p_0 , la pression initiale dans le récipient.
- 1.2- Montrer que la pression totale p qui règne dans le récipient augmente lorsque la réaction de décomposition de N₂O₅ avance.
- 1.3- Calculer la valeur maximale de p .
- 1.4- Montrer que la concentration de N₂O₅, à tout instant t , est donnée par la relation suivante :

$$[\text{N}_2\text{O}_5]_t = \frac{5p_0 - 2p}{3RT}.$$

2- Cinétique de la réaction de décomposition de N₂O₅

Cette réaction est lente, pour étudier sa cinétique, on enferme, à température constante, dans un récipient préalablement vidé d'air et muni d'un indicateur de pression, une certaine quantité de N₂O₅.

La mesure de la pression dans le récipient permet de calculer la concentration $[\text{N}_2\text{O}_5]_t$ à l'instant t .

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

t(s)	0	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
$[\text{N}_2\text{O}_5]_t \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	1	0,88	0,78	0,69	0,61	0,54	0,48	0,43	0,38	0,34	0,30

- 2.1- Tracer, sur un papier millimétré, la courbe $[\text{N}_2\text{O}_5]_t = f(t)$. Prendre les échelles suivantes : 1 cm pour 200 s en abscisses et 1 cm pour 0,1 mol.L⁻¹ en ordonnées.
- 2.2- Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction.
- 2.3- Déterminer la vitesse de disparition de N₂O₅ lorsque sa concentration devient 0,80 mol.L⁻¹.
En déduire la vitesse de la réaction à cet instant.

Troisième exercice (7 points)
Réactions acido-basiques

Donnée :

Couple acide/base	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+ / \text{CH}_3\text{NH}_2$	$\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$	HF / F^-	$\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-$
pK_a	10,7	9,2	3,2	3,8

- le produit ionique de l'eau : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$
- le méthanoate de sodium HCOONa et le chlorure d'ammonium NH_4Cl sont deux composés ioniques très solubles dans l'eau.

Quatre béchers contiennent chacun une solution aqueuse des composés chimiques cités dans le tableau ci-après. Les solutions ont toutes la même concentration molaire C_0 .

Numéro du bécher	Composé chimique	pH
1	Méthanoate de sodium	pH_1
2	Chlorure d'ammonium	pH_2
3	Méthylamine CH_3NH_2	pH_3
4	Fluorure d'hydrogène HF	pH_4

1- pH de solutions aqueuses

- 1.1- Classer, en justifiant, les pH de ces quatre solutions par ordre croissant.
- 1.2- Le pH de la solution du bécher N° 4 a une valeur de 2,65.
 - 1.2.1- Écrire l'équation de la réaction entre HF et l'eau.
 - 1.2.2- Montrer que la concentration molaire C_0 est égale à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- 1.3- On ajoute à un volume $V_0 = 10 \text{ mL}$ de la solution du bécher N° 3 de l'eau distillée jusqu'à avoir une solution S de volume $V = 100 \text{ mL}$. On mesure le pH de la solution du bécher N° 3 et celui de la solution S; on trouve les résultats suivants :

Solution	bécher N° 3	S
$C (\text{mol.L}^{-1})$	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-3}$
pH	11,3	10,7
α	0,2	-

Où α est le coefficient de conversion de la méthylamine dans l'eau.

- 1.3.1- Écrire l'équation de la réaction entre la méthylamine et l'eau.
- 1.3.2- Nommer la verrerie la plus précise utilisée pour mesurer chacun des deux volumes V_0 et V utilisés dans la préparation de la solution S.
- 1.3.3- Déterminer la valeur de α dans la solution S (qui manque dans le tableau). Conclure.

2- Préparation d'une solution tampon

Pour préparer une solution tampon de $\text{pH} = 9,0$, on ajoute un volume V_1 d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à un volume $V_2 = 40 \text{ mL}$ de la solution du bécher N° 2 (solution de chlorure d'ammonium).

- 2.1- Écrire l'équation de la réaction qui a eu lieu dans ce mélange.
- 2.2- Montrer que cette réaction est totale.
- 2.3- Déterminer V_1 .

الدورة الإستثنائية للعام ٢٠٠٨	امتحانات الشهادة الثانوية العامة الفرع : علوم عامة	وزارة التربية والتعليم العالي المديرية العامة للتربية دائرة الامتحانات
الاسم: الرقم:	مسابقة في مادة الكيمياء المدة ساعتان	مشروع معيار التصحيح

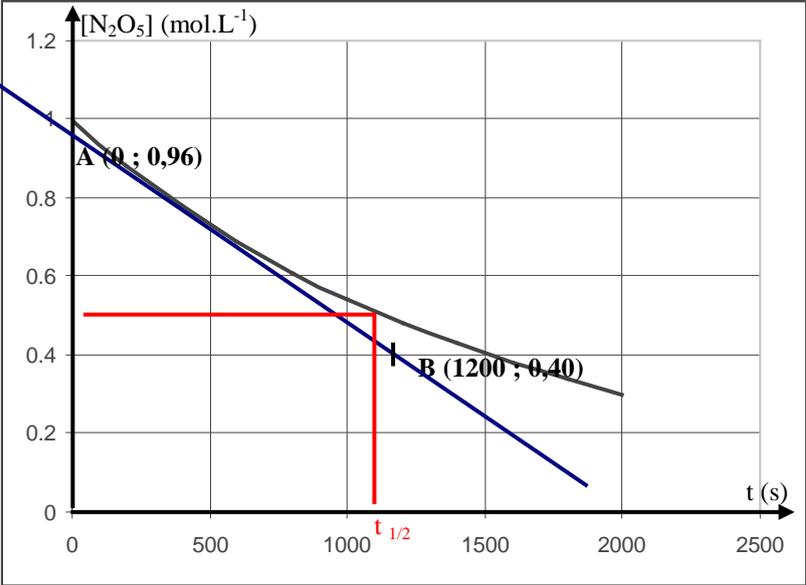
Premier exercice (6 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note															
1.1	- La formule d'un acide carboxylique à chaîne carbonée acyclique saturée est $C_nH_{2n}O_2$. Le % d'oxygène est : $\frac{32}{12n + 2n + 32} \times 100 = 36,36$. $3200 = 509,04 n + 1163,52$; $n = 4$. La formule de (B) est alors $C_4H_8O_2$ et celle de (A) = $C_4H_{10}O$, car par oxydation ménagée le squelette carboné reste le même.	1															
1.2	La chaîne carbonée est ramifiée, les formules semi-développées sont alors : $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{(A)} \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} - \text{OH} \\ \text{(B)} \end{array}$ et les noms sont : Le 2-méthylpropan-1-ol et l'acide 2-méthylpropanoïque	1															
2.1	L'équation de la réaction entre (A) et (B) est : $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH} \end{array} = \text{H}_2\text{O} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$ Le nom de (C) est le 2-méthylpropanoate de 2-méthylpropyle.	0.75															
2.2	La loi d'action de masse est : $K_c = \frac{[\text{ester}][\text{eau}]}{[\text{acide}][\text{alcool}]}$ La composition du système est : <table border="1" style="margin-left: 20px;"> <thead> <tr> <th></th> <th>Acide</th> <th>Alcool</th> <th>Ester</th> <th>Eau</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>État initial</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>État \rightleftharpoons</td> <td>$2 - x$</td> <td>$1 - x$</td> <td>x</td> <td>x</td> </tr> </tbody> </table> On a alors : $\frac{\left(\frac{x}{V}\right)^2}{(1-x)(2-x)} = 4$. La solution de l'équation : $3x^2 - 12x + 8 = 0$, donne à x la valeur acceptable $x = 0,845$, le nombre de moles de (C) formé est 0,845 mol. Le rendement est : $R = \frac{n(\text{ester})_{\text{exp}}}{n(\text{ester})_{\text{the}}}$; $n(\text{ester})_{\text{the}} = n(\text{alcool})_{\text{init}}$. (réactif limitant). $R = \frac{0,845}{1} = 0,845$ ou 84,5 %.		Acide	Alcool	Ester	Eau	État initial	2	1	0	0	État \rightleftharpoons	$2 - x$	$1 - x$	x	x	1.25
	Acide	Alcool	Ester	Eau													
État initial	2	1	0	0													
État \rightleftharpoons	$2 - x$	$1 - x$	x	x													
2.3.1	La réaction d'estérification est athermique, le chauffage n'affecte pas donc l'état d'équilibre, il fait tout simplement augmenter la vitesse pour atteindre cet équilibre.	0.25															

2.3.2	La présence de quelques gouttes d'acide sulfurique ne change pas encore l'état d'équilibre car, en faible quantité, cet acide a seulement un rôle cinétique (catalyseur).	0.25
2.3.3	L'introduction d'un mélange initial non équimolaire favorise la réaction dans le sens de formation de l'ester et par conséquent augmente le rendement de l'estérification et dépasse 67 %.	0.25
2.4	<p>Les deux composés qui peuvent remplacer cet acide dans la réaction de synthèse de l'ester sont tirés des deux équations suivantes :</p> <p>Pour l'équation (1) :</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH} + \text{B}' \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH} - \underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OH} + \text{CH}_3 - \text{CH} - \underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{ }{\text{CH}} - \text{CH}_3 \end{array}$ <p>La formule de (B') est alors :</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{O} - \underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array}$ <p>(B') est l'anhydride 2-méthylpropanoïque. Par analogie on tire la formule de (B'') est : CH₃ - CH(CH₃) - COCl. (B'') est le chlorure de 2-méthylpropanoyle.</p>	1.25

Deuxième question (7 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note												
1.1	<p>L'équation d'état des gaz parfaits permet de calculer p_0 :</p> $p_0 = \frac{n \times R \times T}{V} = \frac{1 \times 0,082 \times 413}{10} = 3,387 \text{ atm.}$	0.5												
1.2	<p>L'évolution de la pression peut être représentée par le tableau suivant :</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>À l'instant</th> <th>$p(\text{N}_2\text{O}_5)$</th> <th>$P(\text{NO}_2)$</th> <th>$p(\text{O}_2)$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>p_0</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>t</td> <td>$p_0 - 2x$</td> <td>4x</td> <td>x</td> </tr> </tbody> </table> <p>La pression totale est : $p = p_0 - 2x + 4x + x = p_0 + 3x > p_0$. La pression augmente alors jusqu'à la fin de la réaction.</p>	À l'instant	$p(\text{N}_2\text{O}_5)$	$P(\text{NO}_2)$	$p(\text{O}_2)$	0	p_0	0	0	t	$p_0 - 2x$	4x	x	1
À l'instant	$p(\text{N}_2\text{O}_5)$	$P(\text{NO}_2)$	$p(\text{O}_2)$											
0	p_0	0	0											
t	$p_0 - 2x$	4x	x											
1.3	<p>La valeur maximale de p est obtenue lorsque N₂O₅ réagit totalement et sa pression s'annule :</p> $p_0 - 2x = 0 ; x = \frac{1}{2} p_0 \text{ et } p = p_0 + 3 \frac{p_0}{2} = 2,5 p_0 = 8,467 \text{ atm}$	0.75												
1.4	<p>La pression totale $p = p_0 + 3x$, d'où $x = \frac{p - p_0}{3}$ et la pression de N₂O₅</p> $p(\text{N}_2\text{O}_5) = p_0 - 2x = p_0 - 2 \frac{p - p_0}{3} = \frac{5p_0 - 2p}{3}.$ <p>D'après l'équation d'état des gaz parfaits, on a :</p> $[\text{N}_2\text{O}_5]_t = \frac{p(\text{N}_2\text{O}_5)}{RT} = \frac{5p_0 - 2p}{3RT}.$	1.25												

2.1	<p>La courbe cinétique est :</p> 	1
2.2	<p>Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la concentration initiale de N_2O_5 se réduit à sa moitié ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$). Sa valeur est déterminée graphiquement : $t_{1/2} = 1150 \text{ s}$.</p>	1
2.3	<p>Pour déterminer la vitesse de la disparition de N_2O_5 lorsque sa concentration devient $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$, on trace la tangente à la courbe : $[\text{N}_2\text{O}_5] = f(t)$ au point d'ordonnée $0,8$. La valeur de la vitesse est égale à l'opposé de la pente de cette tangente :</p> $v = -\frac{[\]_B - [\]_A}{t_B - t_A} = -\frac{0,40 - 0,96}{1200} = 4,7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}.$ <p>Vitesse de réaction au même instant est $v_r = \frac{1}{2} v = 2,35 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.</p>	1.5

Troisième exercice (7 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	<p>Partant de la même concentration initiale, à la valeur de pK_a la plus petite correspond l'acide le plus fort et par conséquent la valeur de pH la plus faible :</p> $pK_a(\text{HF}/\text{F}^-) < pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) \text{ donc } \text{pH}_4 < \text{pH}_2 < 7.$ <p>Partant de la même concentration initiale, à la valeur de pK_a la plus petite correspond la base la plus faible et par conséquent la valeur de pH la plus faible :</p> $pK_a(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) < pK_a(\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{NH}_2) \text{ donc } 7 < \text{pH}_1 < \text{pH}_3.$ <p>L'ordre de pH croissant est alors : $\text{pH}_4, \text{pH}_2, \text{pH}_1, \text{pH}_3$.</p>	1.25
1.2.1	L'équation est : $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	0.5
1.2.2	<p>D'après l'équation de cette réaction, on peut écrire :</p> $[\text{F}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,65} = 2,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{HF}] = C_0 - [\text{F}^-].$ <p>D'autre part, $K_a(\text{HF}/\text{F}^-) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$ et</p> $C_0 = \frac{(2,23 \cdot 10^{-3})^2}{6,31 \cdot 10^{-4}} + 2,23 \cdot 10^{-3} = 1,01 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$	1
1.3.1	L'équation est : $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{CH}_3\text{NH}_3^+$	0.5
1.3.2	Pour prélever V_0 , on utilise une pipette jaugée de 10 mL et pour avoir le volume V , on utilise une fiole jaugée de 100 mL.	0.5
1.3.3	<p>Dans la solution S :</p> $\alpha = \frac{n(\text{CH}_3\text{NH}_2)_{\text{transformé}}}{n(\text{CH}_3\text{NH}_2)_{\text{initial}}} = \frac{n(\text{OH}^-)_{\text{formé}}}{n(\text{CH}_3\text{NH}_2)_{\text{initial}}} = \dots = \frac{[\text{OH}^-]}{C}$ $\frac{10^{\text{pH}-14}}{10^{-3}} = 0,5$ <p>La dilution de la solution d'éthylamine favorise sa réaction avec l'eau.</p>	0.75
2.1	L'équation est : $\text{OH}^- + \text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.5
2.2	<p>La constante K_r de cette réaction est :</p> $K_r = 10^{\text{p}K_e - \text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)} = 10^{14-9,2} = 6,4 \cdot 10^4 > 10^4 ; \text{ donc cette réaction est totale.}$	0.75
2.3	<p>Calcul de V_1, sachant que $C = C_0$:</p> <p>La solution est tampon, NH_4^+ et NH_3 coexistent, HO^- est le réactif limitant.</p> $\begin{array}{ccccccc} & \text{OH}^- & + & \text{NH}_4^+ & \rightarrow & \text{NH}_3 & + & \text{H}_2\text{O} \\ \text{État initial} & C \times V_1 & & C_0 \times V_2 & & 0 & & \text{solvant} \\ \text{Solution obtenue} & 0 & & C(V_2 - V_1) & & C \times V_1 & & \text{solvant} \end{array}$ $\text{pH}(\text{solution}) = \text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$ <p>d'où $\log \frac{V_1}{V_2 - V_1} = 9 - 9,2 = -0,2$</p> <p>pour $V_2 = 40 \text{ mL}$, on trouve $V_1 = 15,5 \text{ mL}$.</p>	1.25