

الاسم:
الرقم:

مسابقة في مادة الكيمياء
المدّة: 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) Identification d'un composé organique

On dispose d'un composé organique (A) de formule moléculaire C_4H_8O à chaîne carbonée saturée et non cyclique.

Le but de cet exercice est d'identifier ce composé (A) afin de préparer un ester (E).

1. Identification du composé (A)

Le composé (A) est soumis aux deux tests chimiques donnés dans le document-1.

Test	Résultat expérimental
Test 1 : (A) + DNPH	Formation d'un précipité jaune-orangé
Test 2 : (A) + liqueur de Fehling	Formation d'un précipité rouge-brique

Document-1

- 1.1. Interpréter le résultat de chacun de ces deux tests.
- 1.2. Ecrire les formules semi-développées possibles du composé (A).
- 1.3. Nommer le composé (A), sachant que sa chaîne carbonée est non ramifiée.

2. Etude préliminaire

(B) et (C) sont deux composés organiques utilisés pour préparer l'ester (E).
(B) provient de l'hydrogénation catalytique d'un échantillon du composé (A).
(C) provient de l'oxydation ménagée d'un autre échantillon du composé (A).

- 2.1. Ecrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de la réaction de formation du produit (B).
Nommer-le.
- 2.2. Identifier le composé organique (C).

3. Réaction d'estérification

On chauffe à reflux un mélange équimolaire de ces deux composés (B) et (C), en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

- 3.1. Indiquer le rôle de l'acide sulfurique.
- 3.2. Donner la formule semi-développée et le nom de l'ester (E) obtenu dans cette réaction.

3.3. L'acide carboxylique utilisé dans la préparation de l'ester (E) est remplacé par son dérivé chloré.

3.3.1. Identifier le dérivé utilisé.

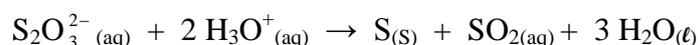
3.3.2. Choisir parmi les trois propositions suivantes, celle qui correspond aux caractéristiques de cette réaction :

a- totale et athermique b- lente et athermique c- totale et exothermique.

3.3.3. Ecrire, en écrivant les formules semi-développées des composés organiques, l'équation de la réaction de formation de l'ester (E) dans ce cas.

Exercice 2 (7 pts) Thiosulfate de sodium et acide chlorhydrique

En milieu acide, les ions thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$) réagissent lentement et totalement avec les ions oxonium (H_3O^+) selon l'équation suivante :



Dans le but d'étudier la cinétique de cette réaction on réalise l'expérience suivante :

On verse à l'instant $t = 0$, un volume $V_1 = 10,0$ mL d'une solution d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$) de concentration $C_1 = 5,0$ mol.L⁻¹ dans un bécher contenant un volume $V_2 = 40,0$ mL d'une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+ + S_2O_3^{2-}$) de concentration $C_2 = 0,50$ mol.L⁻¹.

Par une méthode appropriée, on suit l'évolution de cette réaction et on détermine la concentration des ions thiosulfate à différentes dates t .

Les résultats sont groupés dans le tableau du document-1.

t(s)	15	30	60	90	150	210	300
$[S_2O_3^{2-}]$ mol.L ⁻¹	0,32	0,26	0,18	0,12	0,06	0,032	0,012

Document-1

1. Etude préliminaire

1.1. Montrer que la concentration initiale des ions thiosulfate est $[S_2O_3^{2-}]_0 = 0,40$ mol.L⁻¹ et celle des ions oxonium est $[H_3O^+]_0 = 1,0$ mol.L⁻¹ dans le mélange réactionnel.

1.2. Identifier le réactif limitant.

2. Suivi cinétique

2.1. Tracer la courbe représentant la variation de la concentration des ions thiosulfate en fonction du temps : $[S_2O_3^{2-}] = f(t)$ dans l'intervalle de temps : $[0 - 300s]$. Prendre les échelles suivantes :

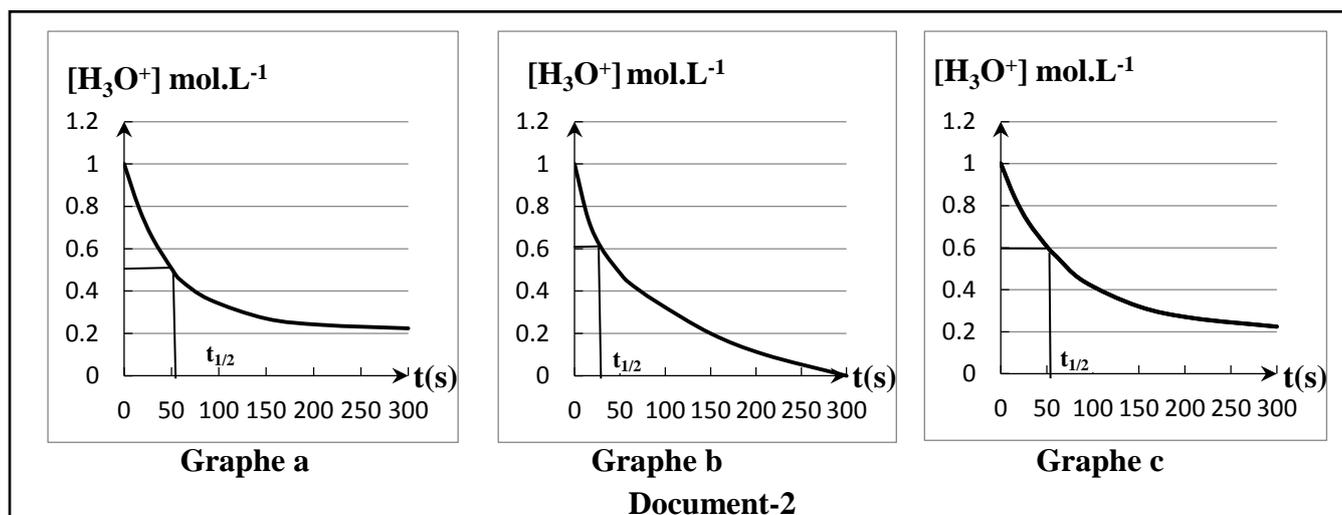
En abscisses 1 cm pour 30 s et en ordonnées 1 cm pour 0,04 mol.L⁻¹.

2.2. Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

2.3. Montrer qu'à l'instant $t = t_{1/2}$, la concentration des ions oxonium, $[H_3O^+]_{t_{1/2}}$, est donnée par la relation suivante : $[H_3O^+]_{t_{1/2}} = [H_3O^+]_0 - [S_2O_3^{2-}]_0$.

2.4. En déduire la valeur de $[H_3O^+]_{t_{1/2}}$.

2.5. Choisir parmi les trois graphes du document-2, celui qui correspond à l'allure de la courbe représentant la variation de la concentration des ions H_3O^+ au cours du temps. Justifier.



3. Facteurs cinétiques

Pour étudier les effets de facteurs cinétiques sur la durée de cette réaction on réalise les trois expériences suivantes données dans le document-3, où Δt représente la durée de la réaction dans chaque expérience.

	$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$	$[\text{H}_3\text{O}^+]_0$	Température ($^\circ\text{C}$)	Temps (Δt)
Expérience 1	0,4 mol.L ⁻¹	1 mol.L ⁻¹	40	Δt_1
Expérience 2	0,4 mol.L ⁻¹	1 mol.L ⁻¹	20	Δt_2
Expérience 3	0,2 mol.L ⁻¹	1 mol.L ⁻¹	40	Δt_3

Document-3

Comparer Δt_2 et Δt_1 ainsi que Δt_3 et Δt_1 . Justifier.

Exercice 3 (7 points)

Réactions acido-basiques

On se propose, dans cet exercice, d'identifier des solutions aqueuses afin de faire une étude pH-métrique d'un mélange acido-basique.

Couple Acide/Base	$\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	$\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$
pKa	0	4,2	9,2

- L'étude est réalisée à 25 $^\circ\text{C}$.

Document-1

1. Identification des solutions aqueuses

On dispose de trois béchers, numérotés 1, 2 et 3. Le bécher 1 contient une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$). L'un des deux autres béchers contient une solution aqueuse de benzoate de sodium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{Na}^+$) et l'autre contient une solution aqueuse d'ammoniac NH_3 .

Les trois solutions ont la même concentration molaire C.

On mesure le pH de chaque solution. Les résultats sont donnés comme le montre le tableau du document-2.

Numéro du bécher	1	2	3
pH	1,3	11	8,5

Document-2

- 1.1. Montrer que la concentration C est égale à $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- 1.2. Identifier, en se référant aux documents (1) et (2), la solution contenue dans chacun des béchers 2 et 3.
- 1.3. La solution d'ammoniac de concentration C a été préparée à partir d'une solution commerciale (S_0) de concentration $C_0 = 10 \text{ mol.L}^{-1}$.

Choisir, en justifiant, des deux ensembles a et b du document-3 celui qui convient à cette préparation.

- Pipette jaugée : 5 mL. - Fiole jaugée : 500 mL.	- Pipette graduée : 5 mL. - Fiole jaugée : 500 mL.
Ensemble a	Ensemble b

Document-3

2. Suivi pH-métrique

On verse progressivement la solution d'acide chlorhydrique de concentration C, dans un bécher contenant un volume $V_b = 20,0 \text{ mL}$ de la solution d'ammoniac de concentration C.

- 2.1. Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu entre les ions H_3O^+ et le NH_3 .
- 2.2. Montrer que cette réaction est totale.
- 2.3. Déterminer le volume, V_E , de la solution d'acide ajouté à l'équivalence.
- 2.4. Choisir parmi les 3 valeurs suivantes :

$$\text{pH}_1 = 2$$

$$\text{pH}_2 = 7$$

$$\text{pH}_3 = 11$$

Celle qui correspond au pH de la solution obtenue après l'ajout de 30 mL de la solution d'acide chlorhydrique. Justifier sans calcul.

- 2.5. Tracer l'allure de la courbe représentant la variation du pH en fonction du volume de l'acide ajouté :

$$\text{pH} = f(V_a), \text{ passant par les points d'abscisses : } V_a = 0 ; V_a = \frac{V_E}{2} ; V_a = V_E \text{ et } V_a = 30 \text{ mL.}$$

Prendre les échelles suivantes : 1 cm pour 2 mL en abscisses et 1 cm pour 1 unité de pH en ordonnées. (Sachant que le pH à l'équivalence égal à 5,4).

دورة العام ٢٠١٧ العادية	امتحانات الشهادة الثانوية العامة فرع : علوم عامة	وزارة التربية والتعليم العالي المديرية العامة للتربية دائرة الامتحانات
الاسم : الرقم :	مسابقة في مادة الكيمياء المدة : ساعتان	مشروع معيار التصحيح

Exercice 1 (6 points) Identification d'un composé organique		
Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1.	Test 1 : le composé (A) donne avec le D.N.P.H. un précipité jaune orangé ; le composé (A) est un composé carbonylé (un aldéhyde ou une cétone). Test 2 : le composé (A) donne avec la liqueur de Fehling un précipité rouge-brûlé ; (A) est un aldéhyde.	1
1.2.	Les isomères de (A): $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CHO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0,5
1.3.	le composé (A) est: Butanal.	0,25
2.1.	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ Butan-1-ol	0,75
2.2.	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ acide butanoïque.	0,5
3.1.	L'acide sulfurique est un catalyseur.	0,25
3.2.	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ butanoate de butyle	0,75
3.3.1.	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COCl}$ chlorure de butanoyle.	0,5
3.3.2.	c- totale et exothermique.	0,5
3.3.3.	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COCl} + \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{HCl} +$ $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	1

Exercice 2 (7 pts) Thiosulfate de sodium et acide chlorhydrique		
Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1.	$[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{V_{\text{total}}} = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} = \frac{5 \times 10^{-3}}{50 \times 10^{-3}} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{V_{\text{total}}} = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{0,5 \times 40 \times 10^{-3}}{50 \times 10^{-3}} = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$	1
1.2.	Rapport de l'excès : $R_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{2} = \frac{0,05}{2} = 25 \times 10^{-3} > R_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{1} = 20 \times 10^{-3}$	0,75

	$S_2O_3^{2-}$ est le réactif limitant.	
2.1.		1
2.2.	$t_{1/2}$ est le temps nécessaire à la disparition de la moitié quantité initiale du réactif limitant. $[S_2O_3^{2-}]_{t_{1/2}} = \frac{[S_2O_3^{2-}]_0}{2} = \frac{0,4}{2} = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ Graphiquement $t_{1/2} = 52s$	0,75
2.3.	A tout instant t, on a: $n_{H_3O^+ \text{ restant}} = n_{(H_3O^+)_{(o)}} - n_{H_3O^+ \text{ réagi}}$ $\frac{n_{H_3O^+ \text{ réagi}}}{2} = \frac{n_{S_2O_3^{2-} \text{ réagi}}}{1}; \quad n_{H_3O^+ \text{ réagi}} = 2 n_{S_2O_3^{2-} \text{ réagi}};$ $n_{H_3O^+ \text{ restant}} = n_{H_3O^+ o} - 2 n_{S_2O_3^{2-} \text{ réagi}}$ A $t_{1/2}$ on a : $n_{H_3O^+ \text{ restant}} = n_{H_3O^+ o} - \frac{2n_{S_2O_3^{2-} o}}{2} = n_{H_3O^+ o} - n_{S_2O_3^{2-} o}$ En divisant par le volume de la solution on aura : $[H_3O^+]_{t_{1/2}} = [H_3O^+]_o - [S_2O_3^{2-}]_o$	0,75
2.4.	$[H_3O^+]_{t_{1/2}} = [H_3O^+]_o - [S_2O_3^{2-}]_o = 1 - 0,4 = 0,6 \text{ mol.L}^{-1}$	0,25
2.5.	Le graphe c correspond à l'allure de la courbe représentant la variation de la concentration des ions H_3O^+ au cours du temps car : A $t = 0$ on a $[H_3O^+]_o = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ A $t_{1/2} = 52s$ on a $[H_3O^+]_{t_{1/2}} = 0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ A $t = 300s$ elle ne touche pas l'axe des abscisses.	1
3.	La concentration initiale des réactifs et la température sont deux facteurs cinétiques. $\Delta t_2 > \Delta t_1$. En comparant les 2 expériences 1 et 2 on trouve que la concentration initiale des réactifs est la même dans les 2 expériences mais la température est plus élevée dans l'expérience 1 que dans l'expérience 2. La vitesse de la réaction dans l'expérience 1 est plus élevée que dans l'expérience 2. $\Delta t_3 > \Delta t_1$. La température étant la même dans les deux expériences mais la concentration du réactif $S_2O_3^{2-}$ est plus faible dans l'expérience 3. La vitesse de la	1,5

	réaction dans l'expérience 1 est plus élevée que dans l'expérience 3.	
--	---	--

Exercice 3 (7 points)		Réactions acido-basiques
Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1.	Dans le bécher 1, l'acide chlorhydrique est un acide fort : $\text{pH}_1 = -\log C$; $1,3 = -\log C$; $C = 10^{-1,3} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	0,5
1.2.	L'ammoniac NH_3 et l'ion benzoate $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ sont deux bases faibles. Puisque les deux bases ont la même concentration initiale C. La base qui possède le pH le plus élevé est la base la plus forte. Puisque $\text{pK}_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) = 4,2 < \text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$. Alors NH_3 est une base plus forte que $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$. Donc le pH de $\text{NH}_3 > \text{pH}$ de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$. Bécher 2 contient la solution d'ammoniac NH_3 Bécher 3 contient la solution d'ion benzoate $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$.	1
1.3.	Dans une dilution le nombre de moles du soluté apporté se conserve : $n_o = n$; $C_o V_o = CV$; $10 V_o = 5 \cdot 10^{-2} V$; $V = 200 V_o$; Pour une fiole jaugée de volume $V = 500 \text{ mL}$ $V_o = 2,5 \text{ mL}$ L'ensemble b est le plus convenable : pipette graduée 5 mL et fiole jaugée 500 mL.	1
2.1.	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	0,5
2.2.	$K_R = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_a} = \frac{1}{10^{-\text{pK}_a}} = \frac{1}{10^{-9,2}} = 10^{9,2} = 1,58 \cdot 10^9 > 10^4$ Cette réaction est totale.	0,75
2.3.	A l'équivalence : $n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ versé dans } V_E} = n_{\text{NH}_3 \text{ présent initialement dans } V_b}$; $C V_E = C V_b$; $V_E = V_b = 20 \text{ mL}$.	1
2.4.	Pour un volume d'acide versé de $30 \text{ mL} > V_E = 20 \text{ mL}$. L'acide chlorhydrique sera en excès dans le mélange du bécher ce qui donne un pH de solution < 7 . $\text{pH}_1 = 2$.	0,75
2.5.	La courbe $\text{pH} = f(V_a)$ passe par les 4 points remarquables : Point initial : $V_a = 0 \text{ mL}$ $\text{pH} = 11$ Point $E_{1/2}$: $V_{E1/2} = 10 \text{ mL}$ $\text{pH} = \text{pK}_a = 9,2$ Point E : $V_E = 20 \text{ mL}$ $\text{pH}_E = 5,4$ Point après l'équivalence : $V = 30 \text{ mL}$ $\text{pH} = 2$	1,5

