

دورة سنة 2009 العادية	امتحانات الشهادة الثانوية العامة فرع العلوم العامة	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 commerciale d'acide chlorhydrique

Le but de cet exercice est de vérifier l'indication de l'étiquette d'une bouteille d'acide chlorhydrique commercial et d'identifier une base faible en déterminant le pKa du couple correspondant.

Donnée :

- Cette étude est effectuée à 25 °C.
- $K_e = 10^{-14}$
-

Couple acide/base	pKa
$(\text{CH}_3)_3 \text{NH}^+ / (\text{CH}_3)_3 \text{N}$	9,9
$\text{C}_3 \text{H}_7 - \text{NH}_3^+ / \text{C}_3 \text{H}_7 - \text{NH}_2$	10,3
$\text{C}_2 \text{H}_5 - \text{NH}_3^+ / \text{C}_2 \text{H}_5 - \text{NH}_2$	10,7

1- Dilution de la solution commerciale

Sur l'étiquette d'une bouteille d'acide chlorhydrique commercial, on lit les indications suivantes : « Acide chlorhydrique, masse volumique : 1190 kg.m^{-3} ; pourcentage en masse d'acide pur : 37 ; masse molaire de chlorure d'hydrogène HCl : $36,5 \text{ g.mol}^{-1}$ ».

On extrait de cette bouteille 4,1 mL d'acide, que l'on complète à 500 mL avec de l'eau distillée. La solution obtenue est notée S.

- 1.1- Déterminer le nombre de moles du soluté dans 4,1 mL de la solution commerciale.
- 1.2- Déduire que la concentration C_S de la solution S est proche de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

2- Dosage de la solution S

Afin de vérifier cette concentration, on réalise le dosage de cet acide par une solution d'une base faible B de concentration $C_b = 0,032 \text{ mol.L}^{-1}$. Dans $V_b = 20 \text{ mL}$ de cette solution, on verse la solution d'acide chlorhydrique précédemment préparée.

Le tableau ci-après indique les différentes valeurs de pH en fonction du volume V_a (en mL) d'acide versé.

V_a	0	1	2	3	4	4,5	5	5,2	5,4	5,6	6
pH	11,4	11,0	10,7	10,4	10,2	10,1	9,8	9,7	9,4	9,3	8,7

V_a	6,2	6,4	6,6	6,8	7	7,5	8	9	10	11	12
pH	8,4	6,8	5,6	3,7	3,2	2,7	2,5	2,2	2,0	1,9	1,8

- 2.1- Tracer, sur un papier millimétré, la courbe $\text{pH} = f(V_a)$. Prendre les échelles suivantes : en abscisses 1 cm pour 1 mL et en ordonnées 1 cm pour 1 unité du pH.
- 2.2- Déterminer les coordonnées du point d'équivalence.
- 2.3- Déduire la concentration de la solution S. La comparer à la valeur déterminée dans la partie 1.2.

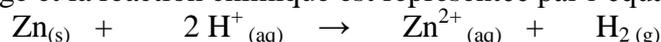
3- Identification de la base B

- 3.1- Déterminer graphiquement la valeur du pK_a du couple BH^+/B .
- 3.2- Vérifier, à partir de la concentration de la base et de son pH initial, la valeur du pK_a du couple BH^+/B .
- 3.3- Écrire une formule semi-développée possible de la base B.

Deuxième exercice (7 points) **L'acide chlorhydrique et le zinc**

On verse, dans un ballon, un volume $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution S d'acide chlorhydrique de concentration molaire C. À la date $t = 0$, on introduit rapidement dans le ballon une masse $m = 1,3 \text{ g}$ de métal zinc (sans variation notable du volume V).

Un gaz se dégage et la réaction chimique est représentée par l'équation suivante :



Donnée :

- Les gaz, dans cet exercice, sont supposés parfaits et considérés dans les conditions : $\theta = 27 \text{ }^\circ\text{C}$ et $P = 1 \text{ atm}$.
- Constante universelle des gaz parfaits : $R = 0,08 \text{ atm.L.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
- $M(\text{Zn}) = 65 \text{ g.mol}^{-1}$.

1- Préparation de la solution (S)

Pour préparer la solution S, on procède de la façon suivante :

- On dissout un volume de 30 L de chlorure d'hydrogène gazeux dans l'eau distillée de telle façon à avoir une solution S_0 de volume 1 L.
- On dilue 25 fois S_0 la solution S_0 . On obtient la solution S d'acide chlorhydrique de concentration C.

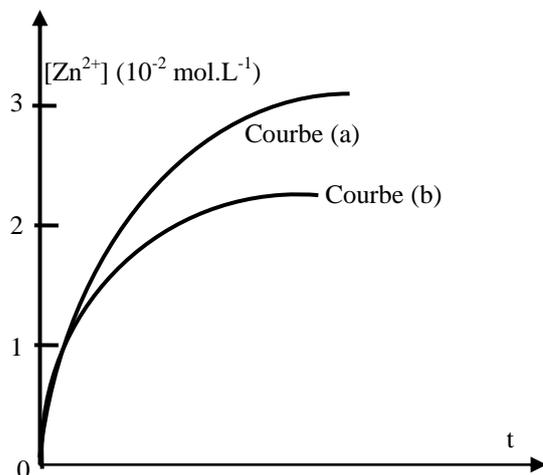
- 1.1- Décrire, en précisant la verrerie utilisée, le mode opératoire pour préparer 500 mL de la solution S à partir de S_0 .
- 1.2- Montrer que le volume molaire gazeux, dans les conditions de l'exercice, est $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$.
- 1.3- Déterminer la concentration C_0 de la solution S_0 .
- 1.4- Déduire que la concentration C, de la solution S, est égale à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

2- Étude cinétique

On suit l'évolution de la réaction, réalisée ci haut, en mesurant le volume du dihydrogène formé par déplacement d'eau, dans une éprouvette graduée, en fonction du temps.

On détermine, ensuite, la concentration des ions Zn^{2+} correspondante à chaque volume mesuré.

- 2.1- Établir la relation entre $V_{(\text{H}_2)}$, volume du gaz H_2 à l'instant t exprimé en mL, et $[\text{Zn}^{2+}]$, concentration des ions Zn^{2+} à l'instant t exprimée en mol.L^{-1} .
- 2.2- Choisir, en justifiant, des deux courbes données: a et b, celle qui correspond à $[\text{Zn}^{2+}] = f(t)$.



2.3- L'observation du déplacement d'eau dans l'éprouvette montre qu'il commence rapide puis s'atténue pour cesser à la fin de la réaction. Interpréter cette observation.

2.4- Le tableau suivant montre les deux mélanges réactionnels : (1) et (2).

Mélange réactionnel	Température du mélange	Temps de demi-réaction
Mélange (1) : 100 mL de S + 1,3 g de poudre de Zn	20°C	t_1
Mélange (2) : 100 mL de S + 1,3 g de lame de Zn	40°C	t_2

2.4.1- Définir le temps de demi-réaction.

2.4.2- Justifier si l'on pourrait comparer les temps : t_1 et t_2 .

Troisième exercice (6 points) Synthèse d'un ester

On se propose de préparer un ester à partir de certains composés chimiques disponibles au laboratoire.

Ces composés sont les suivants : un alcool A, acide éthanoïque, acide sulfurique concentré et un agent déshydratant P_2O_5 .

Donnée :

- Masse molaire de l'alcool A, $M(A) = 88 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Masse volumique de l'alcool A, $\mu = 0,80 \text{ g.mL}^{-1}$.

1- Identification de l'alcool (A)

(A) est un monoalcool saturé non cyclique.

1.1- Déterminer la formule moléculaire de A.

1.2- En milieu acide et en présence d'un excès d'oxydant, l'alcool A se transforme en un composé organique qui réagit avec la D.N.P.H et qui ne réagit pas avec la liqueur de Fehling.

1.2.1- Noter ce qu'on observe dans les deux tests réalisés ci haut.

1.2.2- Préciser la classe de l'alcool A.

1.2.3- Écrire les formules semi-développées possibles de l'alcool A.

1.2.4- Donner le nom de l'alcool A, sachant que sa chaîne carbonée est ramifiée.

2- Réactions d'estérification

Utiliser, dans l'écriture des équations des réactions chimiques, les formules semi-développées des composés organiques.

On prépare un ester à partir de l'acide éthanoïque et l'alcool A.

2.1- Écrire l'équation de la réaction entre A et l'acide éthanoïque.

2.2- Cette réaction est lente. Indiquer deux moyens pour augmenter sa vitesse.

2.3- Le même ester peut être préparé d'une façon différente en utilisant des composés donnés au début de cet exercice.

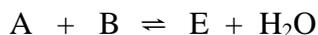
Écrire les équations de deux réactions permettant d'avoir cet ester.

3- Rendement d'une réaction d'estérification

On chauffe un mélange de 0,5 mol d'acide éthanoïque et un volume $V = 39,6$ mL de l'alcool A en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

À la fin de l'évolution du système réactionnel, on dose l'acide restant et on trouve que sa quantité de matière est égale à 0,25 mol.

La réaction dans ce mélange est modélisée par l'équation suivante :



Où B représente l'acide éthanoïque.

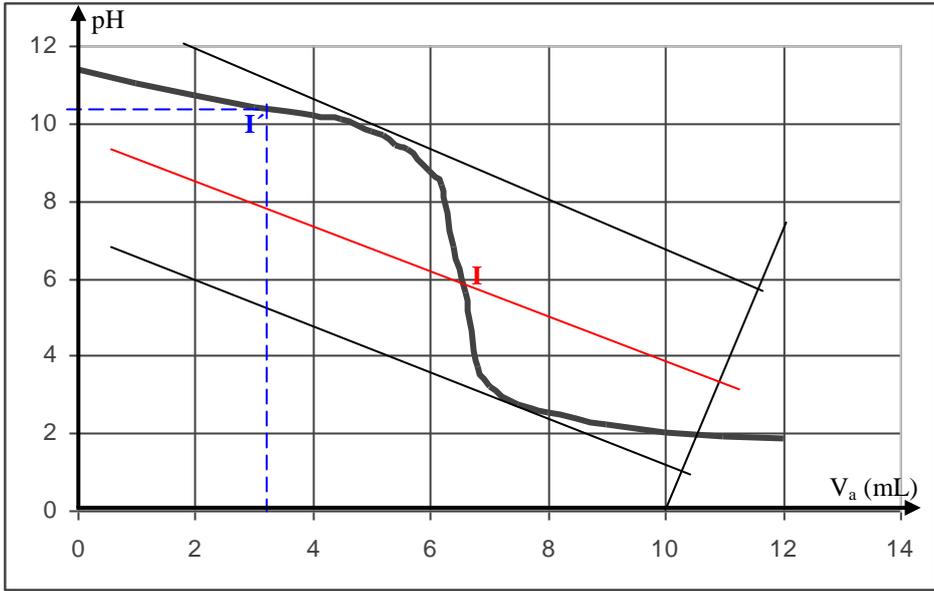
3.1- Calculer, en moles, la quantité initiale de l'alcool (A).

3.2- Déterminer le rendement de cette réaction.

دورة سنة 2009 العادية	امتحانات الشهادة الثانوية العامة فرع العلوم العامة	وزارة التربية والتعليم العالي المديرية العامة للتربية دائرة الامتحانات
		مشروع معيار التصحيح

Answer the three following questions:

Premier exercice (7 points)
Solution commerciale d'acide chlorhydrique

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	Le nombre de moles du soluté est : $n(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl})} = \frac{p \times m(\text{solution})}{100 \times M} = \frac{p \times \mu \times v}{100 \times M}$ Avec : $p = 37$; $\mu = 1,19 \text{ g.mL}^{-1}$; $M = 36,5 \text{ g.mol}^{-1}$; et $v = 4,1 \text{ mL}$, on obtient : $n(\text{HCl}) = 0,049 \text{ mol}$	1
1.2	La concentration de la solution S est : $C_s = \frac{n(\text{HCl})}{V(\text{solution})} = \frac{0,049}{0,5} \approx 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$	0,5
2.1	La courbe est : 	1
2.2	Les coordonnées du point d'équivalence sont données par la méthode des tangentes parallèles. $V_{aE} = 6,5 \text{ mL}$ et $\text{pH}_E = 5,8$.	0.75
2.3	L'équation de la réaction de dosage est : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{B} \rightarrow \text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O}$ À l'équivalence, on a : $n(\text{H}_3\text{O}^+) \text{ dans } 6,5 \text{ mL} = n(\text{B}) \text{ dans } 20 \text{ mL}$ $C'_a \times V_{aE} = C_b \times V_b \text{ et } C'_a = \frac{0,032 \times 20}{6,5} = 0,098 \text{ mol.L}^{-1} \approx 0,1 = C_a.$	1.25
3.1	$\text{pKa} = \text{pH}$ à la demi-équivalence. Graphiquement, c'est le pH qui correspond au volume $V = \frac{V_{aE}}{2} = \frac{6,5}{2} = 3,25 \text{ mL}$ et $\text{pKa} = 10,3$.	0.75

3.2	<p>D'après la relation $\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$ on peut calculer pKa.</p> <p>L'équation de la réaction de B avec l'eau est :</p> $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{HO}^-$ <p>$\text{pH} = 14 + \log [\text{HO}^-]$; $\log [\text{HO}^-] = -2,6$; d'où : $[\text{BH}^+] = [\text{HO}^-] = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{B}] = 0,032 - 2,5 \times 10^{-3} = 2,95 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.</p> $\text{pKa} = 11,4 - \log \frac{2,95 \times 10^{-2}}{2,5 \times 10^{-3}} = 10,3$	1.5
3.3	<p>Une formule semi-développée de la base B : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ ou</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0.25

Deuxième exercice (7 points)
L'acide chlorhydrique et le zinc

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	<p>Verrerie utilisée pour préparer 500 mL de la solution S en diluant 25 fois S_0 :</p> <p>Fiole jaugée de 500 mL et une pipette jaugée de 20 mL car, le facteur de dilution F est : $F = \frac{\text{volume préparé}}{\text{volume prélevé}} = \frac{500}{20} = 25$</p> <p>On prélève, à l'aide de la pipette jaugée, 20 mL de la solution S_0. On les verse dans la fiole jaugée contenant déjà une certaine quantité d'eau distillée. On agite. On continue à ajouter l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On bouche la fiole et on l'agite pour homogénéiser la solution préparée.</p>	1
1.2	<p>D'après l'équation des gaz parfaits, on a :</p> $V_m = \frac{n \times R \times T}{P} = \frac{1 \times 0,08 \times 300}{1} = 24 \text{ L.mol}^{-1}.$	0.5
1.3	<p>Concentration de la solution S_0 :</p> $C_0 = \frac{n(\text{HCl}) \text{ dissous}}{V(\text{solution})} = \frac{\frac{V(\text{HCl}) \text{ dissous}}{V_m}}{1} = \frac{30}{24} = 1,25 \text{ mol.L}^{-1}.$	0.5
1.4	<p>La concentration de la solution S : $C = \frac{C_0}{F} = \frac{1,25}{25} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, car dans une dilution la quantité de matière du soluté apporté se conserve.</p>	0.5
2.1	<p>D'après l'équation de la réaction entre l'acide et le zinc, on a :</p> <p>A tout instant t, $n(\text{Zn}^{2+}) \text{ formé} = n(\text{H}_2) \text{ formé} = \frac{V(\text{H}_2) \text{ formé}}{V_m}$</p> <p>En divisant par le volume V de S, on obtient :</p> $[\text{Zn}^{2+}] = \frac{V(\text{H}_2) \text{ formé}}{V_m \times V} = 4,16 \cdot 10^{-4} \cdot V_{(\text{H}_2)}.$	1
2.2	<p>Rapport relatif à Zn : $R_1 = \frac{n(\text{Zn}) \text{ initial}}{1} = \frac{m(\text{Zn}) \text{ initial}}{M(\text{Zn})} = \frac{1,3}{65} = 0,02$</p> <p>Rapport relatif à H^+ :</p>	1.25

	$R_2 = \frac{n(\text{H}^+)_{\text{initial}}}{2} = \frac{C.V}{2} = \frac{0,05 \times 100 \cdot 10^{-3}}{2} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ $R_2 < R_1, \text{H}^+ \text{ est le réactif limitant.}$ <p>D'où, $[\text{Zn}^{2+}]$ ne dépasse pas à la fin de la réaction $\frac{[\text{H}^+]_{\text{initial}}}{2}$ qui est égale à $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Donc la courbe b correspond à la bonne variation demandée.</p>	
2.3	<p>L'observation montre que la vitesse de formation de H_2 est maximale au départ, diminue puis s'annule à la fin de la réaction.</p> <p>Le facteur cinétique qui explique cette variation de la vitesse est la concentration des ions H^+ ; elle est maximale au début, diminue avec le temps et s'annule à la fin de la réaction (pour un réactif limitant).</p>	1
2.4.1	Le temps de demi-réaction est le temps nécessaire pour que la quantité initiale du réactif limitant (H^+) se réduise à sa moitié.	0.25
2.4.2	<p>En passant du mélange (1) au mélange (2), on a :</p> <ul style="list-style-type: none"> - même concentration du réactif H^+ - température du mélange augmente ; ce qui augmente la vitesse de la réaction. - surface de contact entre les réactifs diminue ; ce qui diminue la vitesse de la réaction. <p>Donc, on ne peut pas déterminer la variation de la vitesse et par conséquent, on ne peut pas comparer les temps t_1 et t_2.</p>	1

Troisième question (6 points)

Synthèse d'un ester

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	<p>Étant un mono alcool saturé non cyclique, l'alcool (A) a pour formule générale $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$.</p> <p>$M(\text{A}) = 14n + 18 = 88$; $n = 5$, et la formule moléculaire de A est $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$.</p>	0.75
1.2.1	Avec la DNPH on observe un précipité jaune et avec la liqueur de Fehling la solution reste bleue.	0.5
1.2.2	Comme l'oxydation ménagée de A se fait en présence d'un excès d'oxydant, le composé qui réagit avec la D.N.P.H et ne réagit pas avec la liqueur de Fehling n'est qu'une cétone ; et A est un alcool secondaire.	0.5
1.2.3	<p>Les formules semi-développées possibles de l'alcool A sont :</p> $\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ & & \\ \text{OH} & & \text{OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{OH} \end{array}$	0.75
1.2.4	Sa chaîne carbonée est ramifiée, son nom est alors : 3-méthylbutan-2-ol.	0.25
2.1	<p>L'équation de la réaction entre l'alcool A et l'acide éthanóique.</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{OH} \end{array} + \text{CH}_3 - \text{COOH} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} + \text{H}_2\text{O}$	0.5

2.2	<p>Pour augmenter la vitesse de cette réaction :</p> <ul style="list-style-type: none"> - On ajoute au mélange réactionnel quelques gouttes d'acide sulfurique comme catalyseur. - On chauffe le milieu réactionnel. 	0.5
2.3	<p>Les équations de ces deux réactions sont :</p> $2 \text{CH}_3 - \text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_3 + \text{CH}_3 - \underset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3 \rightarrow$ $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}} - \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$	1
3.1	$n(\text{alcool})_{\text{initial}} = \frac{m(\text{alcool})_{\text{initial}}}{M(\text{alcool})} = \frac{\mu \times V}{M(\text{alcool})} = \frac{39,6 \times 0,8}{88} = 0,36 \text{ mol.}$	0.5
3.2	<p>Rendement de cette réaction, $R = \frac{n(\text{ester})_{\text{expérimental}}}{n(\text{ester})_{\text{théorique}}} = \frac{n_1}{n_2}$;</p> <p>Calcul de n_1 : $n_1 = 0,5 - 0,25 = 0,25 \text{ mol.}$</p> <p>Calcul de n_2 : $n_2 = n(\text{alcool})_{\text{initial}} = 0,36 \text{ mol.}$</p> <p>D'où, $R = \frac{0,25}{0,36} = 0,694$, soit un rendement de 69,4%.</p>	0.75