

الاسم: مسابقة في مادة الكيمياء
الرقم: 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 certains composés organiques

On dispose, au laboratoire de chimie, d'une solution aqueuse d'une monoamine (B) secondaire saturée non cyclique et de deux composés organiques liquides dont l'un est un alcool (A) de formule moléculaire $C_4H_{10}O$ et l'autre est un ester (E) de formule moléculaire $C_3H_6O_2$.

1- Identification de l'alcool (A)

- 1.1- Écrire les formules semi-développées des alcools correspondant à la formule $C_4H_{10}O$.
- 1.2- On mélange un échantillon de (A) avec une solution acidifiée de permanganate de potassium. On obtient un composé (C) qui réagit avec la 2,4-D.N.P.H mais ne réduit pas la liqueur de Fehling. Identifier l'alcool (A) et écrire la formule semi-développée de (C).

2- Identification de l'ester (E)

- 2.1- Écrire les formules semi-développées des esters de formule $C_3H_6O_2$.
- 2.2- L'hydrolyse de (E), en présence d'acide sulfurique concentré, produit deux composés dont l'un est l'acide éthanoïque.
 - 2.2.1- Donner le nom de (E).
 - 2.2.2- Écrire l'équation de cette réaction d'hydrolyse.

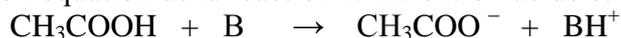
3- Identification de l'amine (B)

Donnée :

- Masse molaire de l'acide éthanoïque : $M = 60 \text{ g.mol}^{-1}$
- Masse volumique de l'acide éthanoïque pur : $\mu = 1,06 \text{ g.mL}^{-1}$.

On ajoute goutte à goutte l'acide éthanoïque pur dans un volume $V_b = 100 \text{ mL}$ d'une solution de l'amine (B) de concentration 27 g.L^{-1} , en présence d'un indicateur coloré convenable. Le volume ajouté, à l'équivalence, est égal à $3,4 \text{ mL}$.

Sachant que l'équation de la réaction totale entre l'acide éthanoïque et l'amine (B) est :



- 3.1- Déterminer la concentration de la solution de l'amine (B) en mol.L^{-1} .
- 3.2- Montrer que la formule moléculaire de B est C_2H_7N .
- 3.3- Écrire la formule semi-développée de l'amine secondaire (B) et donner son nom.
- 3.4- On chauffe le mélange obtenu à l'équivalence dans le but d'obtenir un amide. Écrire la formule semi-développée de cet amide et donner son nom.

Deuxième exercice (7 points)
Décomposition du chlorure de sulfuryle

Le chlorure de sulfuryle se décompose, en phase gazeuse, suivant une réaction lente et totale dont l'équation est:



Dans le but de réaliser un suivi cinétique de cette décomposition, on introduit n_0 mol de chlorure de sulfuryle dans un récipient de volume V constant, vidé d'air et maintenu à une température $T = 593 \text{ K}$.

Un manomètre, associé au récipient, permet de mesurer la pression P_t du système réactionnel au cours du temps. On déduit la concentration du gaz SO_2 à des dates différentes et on groupe les résultats obtenus dans le tableau suivant :

t (s)	100	200	300	400	550	700	900
$[\text{SO}_2]_t (10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$	2,2	4,0	5,2	6,2	7,4	8,0	8,4

Donnée :

- Prendre la constante des gaz parfaits : $R = 0,082 \text{ L.bar.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

1- Étude préliminaire

- 1.1- Déterminer la concentration initiale C_0 du chlorure de sulfuryle, sachant que $P_0 = 0,52 \text{ bar}$.
- 1.2- La connaissance de la pression initiale P_0 et de P_t permet de calculer la concentration du gaz SO_2 au cours du temps $[\text{SO}_2]_t$. Établir la relation entre $[\text{SO}_2]_t$, P_0 et P_t .
- 1.3- Calculer la concentration de SO_2 à la fin de la réaction.

2- Suivi cinétique

- 2.1- Tracer la courbe représentant la variation : $[\text{SO}_2] = f(t)$, dans l'intervalle de temps $[0 - 900 \text{ s}]$.
Prendre les échelles suivantes : 1 cm pour 100 s en abscisses et 1 cm pour $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en ordonnées.
- 2.2- Montrer que la vitesse de formation de SO_2 à $t = 500 \text{ s}$ est de l'ordre de $7,4 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.
Dédurre la vitesse de réaction à cet instant.
- 2.3- Choisir, en justifiant, des deux valeurs suivantes : $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$, celle qui convient à la valeur de la vitesse initiale ($t = 0$) de formation de SO_2 .
- 2.4- On détermine la concentration du chlorure de sulfuryle au cours du temps. On groupe les résultats dans le tableau suivant :

t (s)	100	200	300	400	550	700	900
$[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_t (10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$	8,5	6,7	5,5	4,5	3,3	2,7	2,3

- 2.4.1- Trouver la relation liant la concentration du chlorure de sulfuryle $[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_t$ et celle de dioxyde de soufre $[\text{SO}_2]_t$ à tout instant de l'évolution du système réactionnel.
- 2.4.2- Tracer, sur le même graphe de la partie **2.1**, la courbe : $[\text{SO}_2\text{Cl}_2] = g(t)$.
- 2.4.3- Préciser ce que représente l'abscisse du point d'intersection des deux courbes pour la réaction étudiée.

Troisième exercice (7 points)
Effet tampon

En biochimie, plusieurs réactions chimiques nécessitent le contrôle du pH du milieu réactionnel. Le but de cet exercice est d'étudier deux solutions (S) et (S') afin d'identifier celle qui convient pour un milieu réactionnel de pH contrôlé.

Donnée :

- Cette étude est effectuée à 25 °C.
- Le produit ionique de l'eau : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$.
- Cette étude est réalisée avec des monacides et des monobases.

1- Étude de la solution (S)

La solution (S) est une solution d'une base forte de concentration C_0 .

- 1.1- Calculer C_0 pour que le pH de (S) soit égal à 9.
- 1.2- Le tableau ci-dessous représente trois expériences réalisées avec un volume $V_0 = 50$ mL de la solution (S) :

Expérience	Volume de S en mL	Réactif ajouté	pH
I	50	$1,0 \times 10^{-5}$ mol d'une base forte	10,3
II	50	$1,0 \times 10^{-5}$ mol d'un acide fort	
III	50	50 mL d'eau distillée	

- 1.2.1- Écrire l'équation de la réaction qui a eu lieu dans l'expérience II.
- 1.2.2- Déterminer les valeurs du pH qui manquent dans le tableau ci-haut.

2- Étude de la solution (S')

1 L de la solution (S') est préparée en dissolvant $2,25 \times 10^{-2}$ mol d'une base faible (B) et $2,5 \times 10^{-3}$ mol d'acide chlorhydrique dans l'eau. Le pH de cette solution est égal à 9.

- 2.1- Écrire l'équation de la réaction totale entre (B) et la solution d'acide chlorhydrique.
- 2.2- Montrer que la valeur de pKa du couple (BH⁺/B) est 8,1.
- 2.3- Le tableau ci-dessous représente trois expériences réalisées avec un volume $V_0 = 50$ mL de la solution (S') :

Expérience	Volume de S' en mL	Réactif ajouté	pH
IV	50	$1,0 \times 10^{-5}$ mol d'une base forte	
V	50	$1,0 \times 10^{-5}$ mol d'un acide fort	8,96
VI	50	50 mL d'eau distillée	9

- 2.3.1- Écrire l'équation de la réaction totale qui a eu lieu dans l'expérience IV.
- 2.3.2- Déterminer la valeur du pH qui manque dans le tableau.

3- Choix de la solution

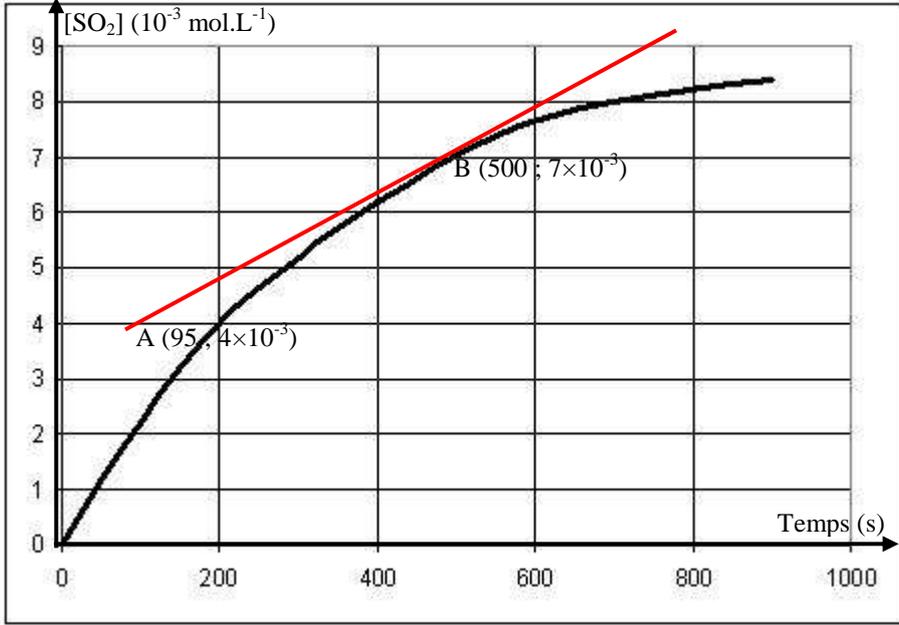
On cherche à réaliser une réaction chimique dans un milieu de pH contrôlé et égal à 9. Choisir, eu justifiant, laquelle des deux solutions (S) ou (S') peut assurer cette tâche.

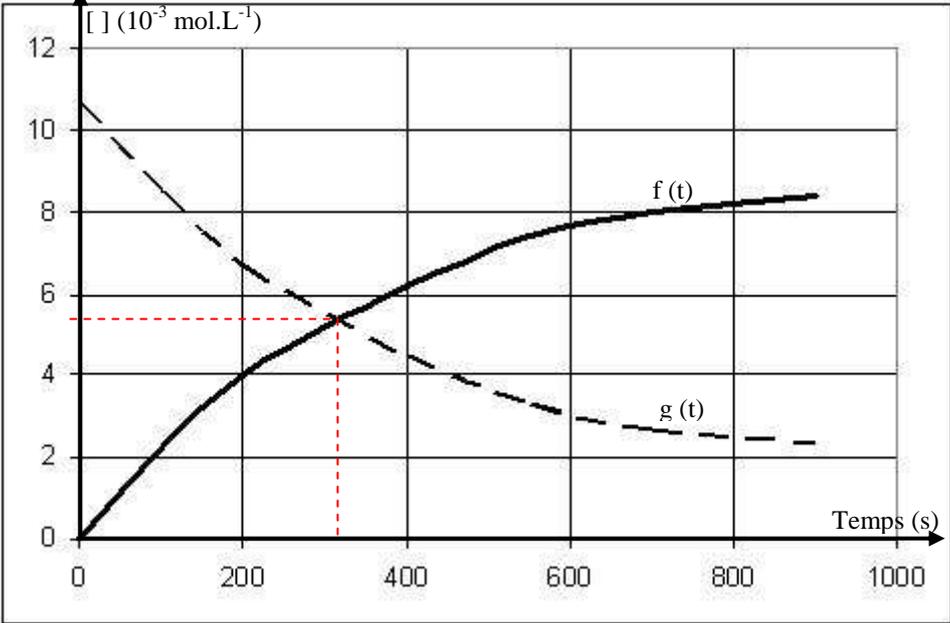
Premier exercice (6 points)
Identification de certains composés organiques

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	Les formules semi-développées des alcools sont : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$; $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$; $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2\text{OH}$ et $\text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{C}}(\text{CH}_3) - \text{CH}_3$	1
1.2	L'oxydation ménagée de A par une solution acidifiée de permanganate de potassium donne un composé (C) carbonylé (test positif avec la 2,4-D.N.P.H.) qui ne réduit pas la liqueur de Fehling montre que (C) est une cétone qui provient de l'oxydation ménagée d'un alcool secondaire qui est le butan-2-ol. La formule de (C) est $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$.	0.75
2.1	Les formules semi-développées des esters ayant la formule moléculaire $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ sont : $\text{H} - \underset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ et $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3$	0.5
2.2.1	L'hydrolyse d'un ester donne un acide et un alcool. L'acide obtenu est l'acide éthanoïque signifie que (E) est l'éthanoate de méthyle.	0.5
2.2.2	L'équation de la réaction est : $\text{CH}_3 - \text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{COOH} + \text{CH}_3 - \text{OH}$	0.5
3.1	D'après l'équation de la réaction, et à l'équivalence : $n(\text{acide éthanoïque})$ dans 3,4 mL = $n(\text{B})$ dans 100 mL de la solution de B. $n(\text{acide éthanoïque}) = C_b \times V_b$; $\frac{m(\text{acide})}{M(\text{acide})} = \frac{\mu \times V_a}{M} = \frac{1,06 \times 3,4}{60} = C_b \times 100 \times 10^{-3}$ et $C_b = 0,60 \text{ mol.L}^{-1}$.	1
3.2	La masse molaire de (B) est donnée par : $C_b = \frac{m}{M \times V}$ et $M = \frac{m}{C_b \times V} = \frac{27}{0,60 \times 1} = 45 \text{ g.mol}^{-1}$. La formule d'une amine saturée non cyclique est de la forme $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}$ de masse molaire $14n + 17 = 45$ et $n = 2$. La formule de l'amine est donc : $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$.	0.75
3.3	La formule semi-développée de (B) est $\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH}_3$, c'est le N-méthylméthanamine.	0.5
3.4	La formule de l'amide obtenu est : $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \underset{\text{CH}_3}{\text{N}} - \text{CH}_3$ C'est le N,N-diméthyléthanamide.	0.5

Deuxième exercice (7 points)
Décomposition du chlorure de sulfuryle

Partie	Corrigé	Note
--------	---------	------

de la Q.		
1.1	<p>D'après l'équation des gaz parfaits :</p> $C_0 = \frac{n_0}{V} = \frac{P_0}{R \times T} = \frac{0,52}{0,082 \times 593} = 10,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$	0.5
1.2	$\begin{array}{l} \text{à } t = 0 \\ \text{à } t \end{array} \quad \begin{array}{ccc} \text{SO}_2\text{Cl}_{2(g)} & \rightarrow & \text{SO}_{2(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \\ P_0 & & 0 \quad 0 \\ P_0 - P_1 & & P_1 \quad P_1 \end{array}$ <p>D'après la loi de Dalton, $P_t = P_0 + P_1$; d'où $P_1 = [\text{SO}_2] \times R \times T = P_t - P_0$. À température donnée, connaissant P_t et P_0, on peut déduire $[\text{SO}_2]$.</p> $[\text{SO}_2] = \frac{P_t - P_0}{RT} = \frac{P_t - P_0}{48,63}.$	1.25
1.3	<p>À la fin de la réaction $P_t = 2 P_0 \Rightarrow [\text{SO}_2] = \frac{P_0}{48,63} = 10,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.</p>	0.5
2.1	<p>La courbe est :</p> 	1
2.2	<p>La vitesse de formation de SO_2, $v_f(\text{SO}_2) = \frac{d[\text{SO}_2]}{dt}$.</p> <p>$\frac{d[\text{SO}_2]}{dt}$ est le coefficient directeur de la tangente à la courbe $[\text{SO}_2] = f(t)$ au point d'abscisse 500 s.</p> <p>On choisit sur cette tangente les deux points A et B, tel que : A(95 ; 4×10^{-3}) et B (500 ; 7×10^{-3}).</p> <p>D'où, $v_f(\text{SO}_2) = \frac{(7 - 4) \times 10^{-3}}{500 - 95} = 7,40 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.</p> <p>D'après la stœchiométrie de l'équation de la réaction : $v(\text{réaction}) = v_f(\text{SO}_2) = 7,40 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.</p>	1.25
2.3	<p>La concentration du réactif, SO_2Cl_2, est un facteur cinétique. Lorsque cette concentration diminue avec le temps, la vitesse de formation de SO_2 diminue.</p> <p>Donc, $v_f(\text{SO}_2)$ initiale $> 7,40 \times 10^{-6}$. On tire: $v_f(\text{SO}_2)$ initiale $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.</p>	0.5

2.4.1	D'après la stœchiométrie de l'équation, $n(\text{SO}_2\text{Cl}_2)_{\text{réagissant}} = n(\text{SO}_2)_{\text{formé}}$; en divisant par le volume de la solution, on peut écrire : $[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0 - [\text{SO}_2\text{Cl}_2]_t = [\text{SO}_2]_t$; $[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_t = [\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0 - [\text{SO}_2]_t = 10,7 \times 10^{-3} - [\text{SO}_2]_t$.	0.5
2.4.2	Les deux courbes : 	0.75
2.4.3	Le point d'intersection des deux courbes a comme abscisse le temps de demi-réaction, car l'ordonnée de ce point correspond à : $[\text{SO}_2\text{Cl}_2] = [\text{SO}_2] = \frac{[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0}{2} = 5,35 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Le temps de demi-réaction est : $t_{1/2} = 310 \text{ s}$.	0.75

Troisième exercice(7 points)
Effet tampon

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	Le pH de la solution (S) d'une base forte est donné par la relation : $\text{pH} = 14 + \log C_0$; $\log C_0 = 9 - 14 = -5$ et $C_0 = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.	0.5
1.2.1	L'équation de la réaction entre l'acide chlorhydrique et la base forte est : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	0.5
1.2.2	Dans l'expérience II $n(\text{H}_3\text{O}^+)_0 = 10^{-5} \text{ mol}$. $n(\text{HO}^-)_0 = 10^{-5} \times 0,050 = 5 \times 10^{-7} \text{ mol}$. D'après HO^- est limitant. Après réaction il reste $95 \times 10^{-7} \text{ mol H}_3\text{O}^+$ dans 50 mL de solution, on tire : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 19 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{pH} = 3,72$. Dans l'expérience III, le volume de la solution a doublé par dilution, le nombre de moles du soluté ne varie pas et la concentration de HO^- est divisée par 2, elle devient : $[\text{HO}^-] = 0,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{pH} = 14 + \log 0,5 \times 10^{-5} = 8,7$.	2
2.1	L'équation de la réaction est : $\text{B} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O}$	0.5
2.2	Le pKa est calculé d'après la relation : $\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$. $R(\text{H}_3\text{O}^+) = 2,5 \times 10^{-3} < R(\text{B}) = 22,5 \times 10^{-3} \Rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$ est le réactif limitant.	1

	<p>On a :</p> $n(\text{BH}^+) = n(\text{H}_3\text{O}^+) \text{ et } n(\text{B}) = n(\text{B})_{\text{initial}} - n(\text{H}_3\text{O}^+) \text{ et } V = 1 \text{ L. D'où :}$ $[\text{BH}^+] = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{B}] = 22,5 \times 10^{-3} - 2,5 \times 10^{-3} = 20 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$ $9 = \text{pKa} + \log \frac{20 \times 10^{-3}}{2,5 \times 10^{-3}} \text{ d'où } \text{pKa} = 8,1.$	
2.3.1	<p>HO^- réagit avec BH^+ selon l'équation suivante :</p> $\text{HO}^- + \text{BH}^+ \rightarrow \text{B} + \text{H}_2\text{O}$	0.5
2.3.2	<p>Après la réaction, on a :</p> $n(\text{B}) = n(\text{HO}^-)_{\text{ajouté}} + n(\text{B})_{\text{init}} = 1,0 \times 10^{-5} + 20 \times 10^{-3} \times 0,050 = 101 \times 10^{-5} \text{ mol.}$ $n(\text{BH}^+) = n(\text{BH}^+)_{\text{init}} - n(\text{HO}^-)_{\text{ajout}} =$ $2,5 \times 10^{-3} \times 0,050 - 1,0 \times 10^{-5} = 11,5 \times 10^{-5} \text{ mol.}$ $\text{pH} = 8,1 + \log \frac{\frac{101 \times 10^{-5}}{V}}{\frac{11,5 \times 10^{-5}}{V}} = 9,04.$	1
3	<p>Dans les deux études on a ajouté les mêmes quantités (acide, base et eau) au même volume (50 mL) des solutions (S) et (S')</p> <ul style="list-style-type: none"> - le pH de la solution (S) varie dans les trois premières expériences d'une manière notable. - le pH de la solution (S') varie très peu et reste pratiquement égal à 9 dans les trois dernières expériences. <p>Donc la solution (S') est la solution convenable pour contrôler le pH du milieu réactionnel.</p>	1