

دورة العام 2012 الإستثنائية	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 (7 points)

Solution d'ammoniac

L'ammoniac NH_3 est un gaz très soluble dans l'eau. Il est très utilisé dans l'industrie chimique. L'objectif de cet exercice est d'étudier certaines caractéristiques d'une solution d'ammoniac et d'en préparer une solution tampon.

Données :

- Cette étude est effectuée à 25°C .
- Volume molaire gazeux : $V_m = 24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.
-

Couple acide / base	$\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$
pK_a	0	9,2	14

1- Détermination du degré de conversion de l'ammoniac dans l'eau

Le pH d'une solution d'ammoniac (S), de concentration inconnue C_b , est égal à 10,6.

- 1.1- Identifier le caractère acido-basique de NH_3 dans l'eau.
- 1.2- Écrire l'équation de la réaction de l'ammoniac avec l'eau.
- 1.3- Donner l'expression de la constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction. Calculer sa valeur.
- 1.4- Montrer que la concentration de la solution (S) en ammoniac est $C_b = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. (On néglige $[\text{HO}^-]$ devant C_b).
- 1.5- Déterminer le degré de conversion de l'ammoniac dans l'eau.
- 1.6- Calculer le volume du gaz NH_3 nécessaire pour préparer 1 L de la solution (S).

2- Préparation d'une solution tampon

On mélange un volume V_1 de la solution (S) et un volume V_2 d'une solution de chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$) de concentration $C_a = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On obtient 200 mL d'une solution tampon de $\text{pH} = 9,0$.

- 2.1- Écrire l'équation de la réaction prédominante (ayant la valeur de K_R la plus élevée).
- 2.2- Montrer que V_1 est égal à 55 mL.

2.3- À la solution tampon obtenue, on ajoute $5,0 \times 10^{-4}$ mol de HCl (acide fort) sans variation appréciable du volume.

2.3.1- Écrire l'équation de la réaction totale qui a eu lieu.

2.3.2- Déterminer le pH de la solution résultante.

Deuxième exercice (6 points) **Identification d'un composé organique**

Le but de cet exercice est d'identifier un composé organique liquide A de nature inconnue.

Données :

- Masse volumique de A : $\mu = 0,81 \text{ g.mL}^{-1}$.
- Masse molaire en g.mol^{-1} : $M_{\text{H}} = 1$; $M_{\text{C}} = 12$; $M_{\text{O}} = 16$; $M_{\text{Cl}} = 35,5$.

1- Identification de la famille chimique de A

Pour identifier A, on réalise quelques tests dont on note les résultats suivants:

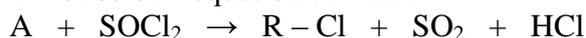
- une solution aqueuse de A ne conduit pratiquement pas le courant électrique ;
- A réagit avec le métal sodium en produisant un dégagement de dihydrogène ;
- la déshydrogénation catalytique de A conduit à un composé organique B qui donne un précipité jaune avec la 2,4-DNPH.

1.1- Identifier la famille chimique de A en se basant sur le résultat de chacun de ces trois tests.

1.2- Donner la formule moléculaire de A, à n atomes de carbone, sachant que sa chaîne carbonée est saturée et non cyclique.

2- Détermination de la formule moléculaire de A

Un volume de 9,1 mL de A réagit avec un excès de SOCl_2 pour donner une masse de 9,2 g d'un composé organique R – Cl selon l'équation suivante :



2.1- Montrer que la formule moléculaire de A est $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

2.2- Écrire les formules semi-développées possibles de A.

3- Identification de A

Le composé organique B donne un précipité rouge brique lorsqu'il est chauffé avec la liqueur de Fehling.

3.1- Vérifier si ce test permet d'identifier A.

3.2- Donner le nom de A, sachant que sa chaîne carbonée n'est pas ramifiée.

3.3- Écrire les équations des réactions suivantes, en utilisant les formules semi-développées des composés organiques :

- action de A sur le métal sodium ;
- déshydrogénation catalytique de A ;
- déshydratation intramoléculaire de A.

Troisième exercice (7 points) Oxydation de l'acide oxalique

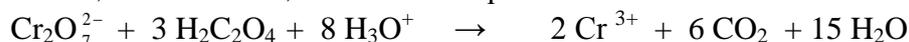
Dans le but de réaliser deux suivis cinétiques, on dispose des solutions suivantes :

- solution S₁ d'acide oxalique H₂C₂O₄ de concentration C₁ = 0,10 mol.L⁻¹
- solution S₂ de bichromate de potassium (2K⁺ + Cr₂O₇²⁻)
- solution S₃ de permanganate de potassium (K⁺ + MnO₄⁻) de concentration C₃ = 2,0×10⁻² mol.L⁻¹
- acide sulfurique concentré.

1- Oxydation de l'acide oxalique par les ions bichromate

À une température constante, on mélange un volume V₁ de la solution S₁, un volume V₂ de la solution S₂ et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

Une réaction, lente et totale, a lieu dont l'équation est la suivante :

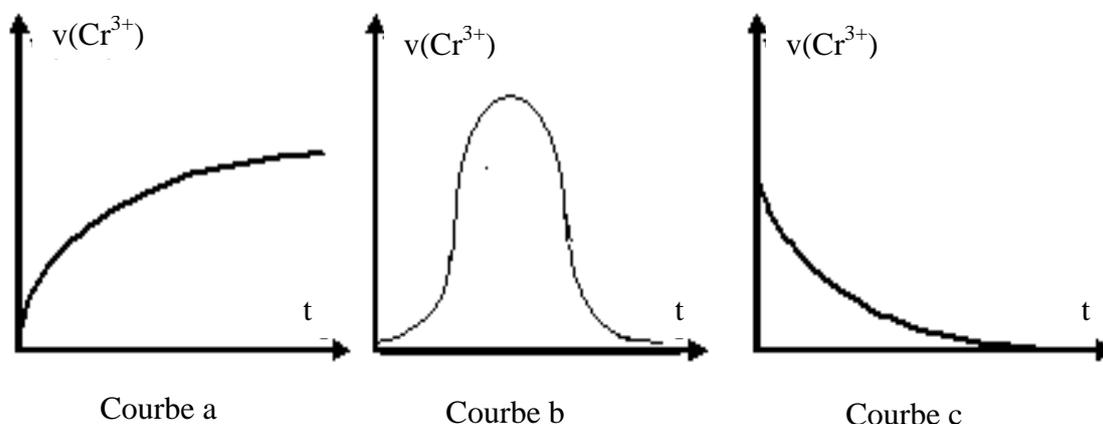


Par une méthode appropriée, on suit la variation de la concentration des ions bichromate en fonction du temps. On en déduit la variation de la concentration des ions Cr³⁺ formés.

Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

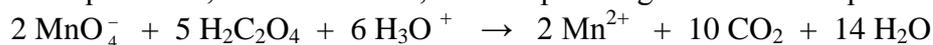
t (s)	10	20	40	60	100	140	180	240	300
[Cr ³⁺] (10 ⁻³ mol.L ⁻¹)	1,2	2,2	4,0	5,5	7,5	9,1	10,3	11,5	12,2

- 1.1- Tracer la courbe représentant la variation de la concentration des ions Cr³⁺ en fonction du temps, [Cr³⁺] = f(t) dans l'intervalle de temps : [0 – 300 s].
Prendre les échelles suivantes : 1cm pour 20 s en abscisses et 1cm pour 1,0×10⁻³ mol.L⁻¹ en ordonnées.
- 1.2- Déterminer la vitesse de formation des ions Cr³⁺ à t = 100 s. Déduire la vitesse de la réaction à cet instant.
- 1.3- L'une des trois courbes données ci-après représente la variation de la vitesse de formation des ions Cr³⁺ en fonction du temps, v(Cr³⁺) = g(t).
Choisir, en justifiant, la courbe correcte.



2- Oxydation de l'acide oxalique par les ions permanganate

L'acide oxalique réduit, en milieu acide, les ions permanganate selon l'équation :



où MnO_4^- est la seule espèce colorée dans ce milieu réactionnel.

On introduit, dans un bécher, un volume $V_1 = 10 \text{ mL}$ de la solution S_1 , 200 mL d'eau distillée et 5 mL d'acide sulfurique concentré (en excès).

On y ajoute 2 mL de la solution S_3 ; le mélange réactionnel est décoloré au bout de 210 s.

On répète 6 fois l'ajout de 2 mL de la solution S_3 et on note à chaque fois la durée nécessaire à la décoloration du milieu réactionnel.

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Numéro de l'ajout	1	2	3	4	5	6	7
Durée (s)	210	90	60	55	47	40	34

2.1- Interpréter la décoloration du milieu réactionnel après chaque ajout.

2.2- Déterminer le volume minimal de la solution S_3 qu'il faut ajouter, pour que la coloration due aux ions permanganate persiste définitivement.

2.3- En se basant sur les résultats du tableau ci-haut :

2.3.1- Préciser comment varie la vitesse de disparition des ions permanganate d'un ajout à un autre.

2.3.2- Interpréter la variation de cette vitesse dans cette étude cinétique. Donner, alors, le nom du phénomène chimique mis en évidence.

دورة 2012 الإستثنائية	امتحانات الشهادة الثانوية العامة فرع 1 : علوم الحياة والعلوم العامة	وزارة التربية والتعليم العالي المديرية العامة للتربية دائرة الامتحانات
الاسم: الرقم:	مسابقة في مادة الكيمياء المدة: ساعتان	مشروع معيار التصحيح

Premier exercice (7 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	L'ammoniac (NH ₃) a un caractère basique car sa dissolution dans l'eau conduit à un milieu dont le pH = 10,6 > 7.	0.5
1.2	L'équation de sa réaction avec l'eau est : $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$	0.5
1.3	La constante associée à l'équation de cette réaction est : $K_R = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ Sa valeur est : $\frac{10^{-14}}{10^{-9,2}} = 10^{-4,8}$ $K_R = 1,58 \times 10^{-5}$.	0.75
1.4	- Cherchons C _b : $10^{-4,8} = \frac{[\text{HO}^-]^2}{C_b - [\text{HO}^-]} = \frac{(10^{-3,4})^2}{C_b - 10^{-3,4}}$ C _b = 0,01 mol L ⁻¹ .	0.5
1.5	Le coefficient de dissociation α est donné par : $\alpha = \frac{n(\text{NH}_3)\text{dissocié}}{n(\text{NH}_3)\text{apporté}} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{C_b} = \frac{[\text{HO}^-]}{C_b} = \frac{10^{\text{pH}-14}}{C} = \frac{1,0 \times 10^{-3,4}}{1,0 \times 10^{-2}}$ α = 10 ^{-1,4} = 0,04.	0.75
1.6	Le volume du gaz ammoniac : V = n x V _m = C _b x V _(S) x V _m = 0,01 x 1 x 24 = 0,24 L.	0.5
2.1	L'équation de la réaction prépondérante qui a lieu entre l'acide le plus fort et la base la plus forte introduits dans la solution est : $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{NH}_4^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq})$	0.5
2.2	Les quantités initiales de NH ₃ et NH ₄ ⁺ se conservent dans la solution obtenue. pH = pKa + log $\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$ permet de chercher les valeurs des deux volumes. $9 = 9,2 + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}; \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = -0,2 \text{ et } \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 0,63.$ $\frac{n(\text{NH}_3)}{n(\text{NH}_4^+)} = \frac{V_1 \times 10^{-2}}{V_2 \times 6 \times 10^{-3}} = 0,63 \text{ avec } V_1 + V_2 = 200 \text{ mL.}$ D'où V ₁ = 55 mL.	1
2.3.1	L'équation de la réaction est : $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	0.5

2.3.2	$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{NH}_3_{(aq)} \rightarrow \text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	1.5
Etat initial(en mol)	$5.10^{-4} \quad 5,5.10^{-4} \quad 8,7.10^{-4}$	
Solution résultante	$- \quad 5.10^{-5} \quad 13,7.10^{-4}$	
	$\text{solvant} \quad \text{solvant}$	
$\text{pH} = 9,20 + \log \frac{5 \times 10^{-5}}{\frac{13,7 \times 10^{-4}}{V(\text{mélange})}} = 7,76.$		

Deuxième exercice (6 points) (S.V)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1	A : acide éthanoïque ; B : butan-2-ol et C : acide 2-aminoéthanoïque.	0.75
2	B est le composé chiral car il contient un carbone asymétrique (le carbone 2 de la chaîne carbonée).	0.5
3.1	<p>L'équation de la réaction entre A et B est :</p> $\text{CH}_3 - \text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ <p>Le nom de l'ester est : éthanoate de 1-méthylpropyle.</p>	1
3.2	<p>% de A estérifié =</p> $\frac{n(\text{A}) \text{ estérifié}}{n(\text{A}) \text{ initial}} \times 100 = \frac{n(\text{A}) \text{ initial} - n(\text{A}) \text{ restant}}{n(\text{A}) \text{ initial}} \times 100 = \frac{0,2 - 0,08}{0,2} \times 100 = 60\%.$	0.75
4.1	<p>L'équation de cette réaction :</p> $\text{CH}_3 - \text{CO}_2\text{H} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{CO}_2^- + \text{NH}_4^+$ <p>Le nom du composé D est l'éthanoate d'ammonium</p>	0.75
4.2	C'est une réaction acido-basique car il y a un échange de proton entre l'acide du couple $\text{CH}_3 - \text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3 - \text{CO}_2^-$ et la base du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$.	0.5
4.3	<p>L'amide formé est $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{NH}_2$; c'est l'éthanamide.</p>	0.5
5.1	Le nombre de dipeptides obtenus dans cette réaction est quatre.	0.5
5.2	<p>La formule semi-développée est :</p> $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{NH} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CO}_2\text{H}$	0.75

Troisième exercice (7 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1		1
1.2	<p>Par définition : $v(\text{Cr}^{3+}) = \frac{d[\text{Cr}^{3+}]}{dt}$ à $t = 100$ s.</p> <p>Graphiquement, cette vitesse représente la pente de la tangente à la courbe $[\text{Cr}^{3+}] = f(t)$ au point d'abscisse $t = 100$ s.</p> <p>On considère sur cette tangente deux points A et B dont les coordonnées sont les suivantes : A (0 ; $3,2 \times 10^{-3}$) et B (200 ; $12,0 \times 10^{-3}$).</p> $v(\text{Cr}^{3+}) = \frac{12.10^{-3} - 3,2.10^{-3}}{200 - 0} = 4,4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ <p>D'après l'équation de la réaction, on peut écrire :</p> $v(\text{réaction})_{t=100} = \frac{v(\text{Cr}^{3+})}{2} = 2,2.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	1.5
1.3	<p>D'après la courbe $v(\text{Cr}^{3+})$ est maximale à $t = 0$, et diminue avec le temps. Comme la réaction est totale, cette vitesse s'annule à la fin de la réaction. Donc, la courbe correspondante est la courbe c.</p>	1
2.1	<p>La disparition de la coloration est due à la disparition des ions permanganate ajouté. MnO_4^- est le réactif limitant.</p>	0.5
2.2	<p>Le volume minimal qu'on doit ajouter doit être au moins égal à un volume V_3 tel que : $\frac{n(\text{MnO}_4^-) \text{ ajouté}}{2} = \frac{n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \text{ initial}}{5}$ ou $\frac{C_3 \times V_3}{2} = \frac{C_1 \times V_1}{5}$;</p> <p>D'où $V_3 = \frac{2 \times C_1 \times V_1}{5 \times C_3} = \frac{2 \times 0,1 \times 10}{5 \times 0,02} = 20 \text{ mL}$.</p>	1.25
2.3.1	<p>Dans chaque ajout, $n(\text{MnO}_4^-)$ est le même et la durée de disparition de la couleur de ces ions diminue chaque fois, donc la vitesse de disparition de ces ions augmente.</p>	1

2.3.2	L'augmentation de cette vitesse est due à l'ion Mn^{2+} qui joue le rôle de catalyseur dans cette étude et qui est un produit de la réaction (sa concentration augmente d'un ajout à un autre). Le nom de ce phénomène est l'autocatalyse.	0.75
-------	---	------

Deuxième exercice (6 points) (S.G)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	Le résultat du premier test montre que la solution aqueuse de A ne contient pas d'ions. Le résultat du deuxième test montre que A peut être soit un alcool, soit un acide, car les alcools et les acides réagissent avec le sodium pour donner le dihydrogène. Or, il n'est pas un acide car il n'a pas donné d'ions dans l'eau, donc c'est un alcool. Le résultat du troisième test montre que A peut être un alcool primaire ou secondaire car, par déshydrogénation, il a donné un composé carbonyle qui donne un précipité jaune avec la 2,4-DNPH.	1.5
1.2	La chaîne carbonée de A est saturée et non cyclique ; sa formule moléculaire est donc de la forme $C_nH_{2n+1}OH$.	0.5
2.1	D'après l'équation : $C_nH_{2n+1}OH + SOCl_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}Cl + SO_2 + HCl$ on a : $n(A) \text{ initial} = n(C_nH_{2n+1}Cl) \text{ formé}$; $\frac{\mu \times V}{M(A)} = \frac{m(RCl)}{M(RCl)}$. Avec : $M(A) = 14n + 18 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(RCl) = 14n + 36,5 \text{ g.mol}^{-1}$; $\mu = 0,81 \text{ g.mL}^{-1}$; $V = 9,1 \text{ mL}$ et $m(RCl) = 9,2 \text{ g}$. On tire $n = 4$, la formule moléculaire de A est C_4H_9OH ($C_4H_{10}O$)	1
2.2	Les formules semi-développées possibles de A sont : $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$; $CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_3$ et $CH_3 - CH - CH_2 - OH$ $\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}$	0.75
3.1	Le composé B est un aldéhyde car il a réagi avec la liqueur de Fehling, il provient de la déshydrogénation d'un alcool primaire. Ce test ne permet pas donc d'identifier A, car il y a deux alcools primaires.	0.5
3.2	La chaîne carbonée de A n'est pas ramifiée, il est donc le butan-1-ol.	0.25
3.3	Les équations sont : Réaction avec le sodium $2 CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH + 2 Na \rightarrow 2 CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - ONa + H_2$ Déshydrogénation : $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2 - CHO + H_2$ Déshydratation intramoléculaire : $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH = CH_2 + H_2O$	1.5