

الدورة العادية للعام 2011	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)

#### Cinétique de la réaction entre l'acide chlorhydrique et le magnésium

Le magnésium réagit, à la température ambiante, avec les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique suivant une réaction lente d'équation :



On introduit une masse de 2 g de magnésium dans un volume  $V = 100 \text{ mL}$  d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C = 0,11 \text{ mol.L}^{-1}$ . On suit l'évolution du système réactionnel au cours du temps en déterminant la quantité de matière de dihydrogène,  $n(\text{H}_2)$ , dégagé à différents instants.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

t (min)	0	2	4	6	8	10	14	18	22	26	30	34
$n(\text{H}_2)$ ( $10^{-3} \text{ mol}$ )	0	0,85	1,6	2,2	2,9	3,4	4,2	4,7	4,9	5,1	5,2	5,3

#### Données :

- Masse molaire en  $\text{g.mol}^{-1}$  :  $M(\text{Mg}) = 24$ .
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

#### 1- Étude préliminaire

Ce suivi a été réalisé en mesurant le volume du gaz dihydrogène libéré à la température de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  et sous une pression de  $9,76 \times 10^4 \text{ Pa}$ .

- 1.1- Montrer que la concentration des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , dans le milieu réactionnel à  $t = 10 \text{ min}$ , est égale à  $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Déduire le pH de ce milieu à cet instant.
- 1.2- Trouver le réactif limitant.
- 1.3- Déterminer le volume du gaz dihydrogène libéré à la fin de la réaction.

#### 2- Étude cinétique

- 2.1- Tracer, sur un papier millimétré, la courbe représentant la variation de la quantité de matière de dihydrogène en fonction du temps :  $n(\text{H}_2) = f(t)$  dans l'intervalle de temps :  $[0 - 34 \text{ min}]$ . Prendre les échelles suivantes : 1 cm pour 2 min en abscisses ;  
1 cm pour  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$  en ordonnées.
- 2.2- Déterminer la vitesse de formation du dihydrogène à l'instant  $t = 7 \text{ min}$ .
- 2.3- Choisir, en justifiant sans calcul, parmi les deux valeurs suivantes :  $6,2 \times 10^{-4} \text{ mol.min}^{-1}$  et  $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol.min}^{-1}$ , celle qui correspond à la vitesse de formation de  $\text{H}_2$  à  $t = 18 \text{ min}$ .

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

2.5- On reprend la même étude expérimentale réalisée précédemment, mais à une température de 40 °C.

Tracer, en justifiant, sur le même graphe de la partie 2.1, l'allure de la courbe qui représente la variation de la quantité de matière de dihydrogène en fonction du temps :  $n(\text{H}_2) = g(t)$ .

## **Deuxième exercice (6 points)** **Un acide carboxylique : acide éthanoïque**

Les acides carboxyliques présentent une grande importance industrielle. L'acide éthanoïque est l'un des plus importants intermédiaires organiques fabriqués en grande quantité dans le monde.

**Données :**

-  $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$ .

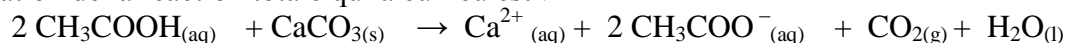
- On néglige [X] devant [Y] si  $\frac{[Y]}{[X]} \geq 100$

### **1- Acide éthanoïque et carbonate de calcium**

On verse un volume V d'une solution d'acide éthanoïque de concentration C dans un bécher contenant de carbonate de calcium en poudre.

Une effervescence apparaît; cette effervescence diminue avec le temps et s'arrête après quelques minutes. Le pH de la solution obtenue est égal à 5,2.

L'équation de la réaction totale qui a eu lieu est :



1.1- Dégager, de ce qui précède, comment évolue la vitesse de cette réaction au cours du temps.

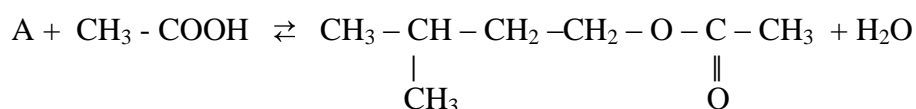
1.2- Déterminer la valeur du rapport  $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$  dans la solution à la fin de la réaction.

Déduire que le carbonate de calcium est le réactif limitant.

### **2- Acide éthanoïque et un alcool (A)**

On chauffe un mélange équimolaire d'un alcool (A) et d'acide éthanoïque.

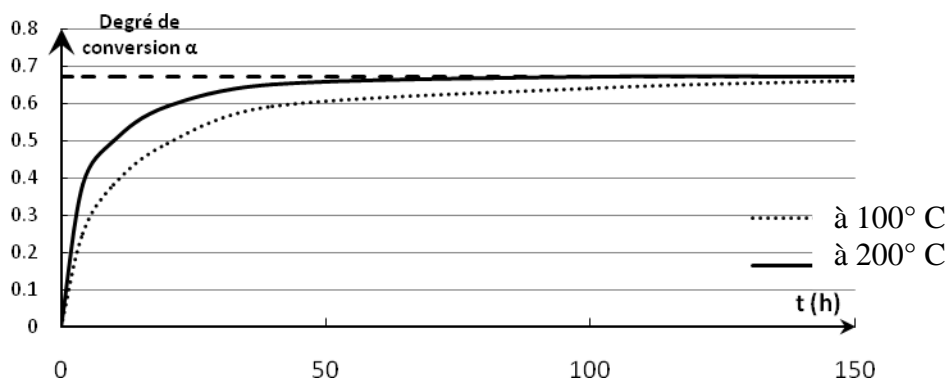
Une réaction a lieu dont l'équation est :



2.1- Donner le nom de cette réaction et celui du composé organique obtenu.

2.2- Identifier l'alcool (A).

2.3- On donne, ci-après, deux courbes représentant la variation du degré de conversion ( $\alpha$ ) de l'alcool (A), dans cette réaction, en fonction du temps à deux températures différentes, 100°C et 200°C.



Déduire que cette réaction est : limitée, athermique et lente.

2.4- On chauffe le mélange précédent en présence d'un catalyseur. Indiquer l'effet de ce catalyseur sur le degré de conversion  $\alpha$ .

2.5- Dans le but d'avoir une valeur de  $\alpha$  proche de 1, un des deux réactifs, utilisés dans la réaction précédente, est remplacé par un autre composé organique (C).

2.5.1- Ecrire les formules semi-développées possibles de (C). Nommer les.

2.5.2- Ecrire, en choisissant une des formules possibles de (C), l'équation de la réaction correspondante.

2.5.3- Donner deux caractéristiques de cette réaction.

### Troisième exercice (7 points) Identification d'un couple acide/base

On dispose d'une solution S contenant un acide faible HA, sa base conjuguée  $A^-$  et des ions sodium  $Na^+$ .

On se propose de déterminer les concentrations de cet acide HA et de sa base conjuguée  $A^-$  dans cette solution S, afin de les identifier.

Pour cela, on réalise les deux dosages suivants :

#### **1- Dosage de l'acide HA**

On verse, progressivement, une solution d'hydroxyde de sodium de concentration

$C_b = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  dans un bécher contenant un volume  $V_1 = 20,0 \text{ mL}$  de la solution S.

Un suivi pH-métrique donne les résultats groupés dans le tableau suivant :

$V_b$ (mL)	0	1	2	3	4	4,5	5	5,2	5,5	6	7	8	9	10
pH	5,0	5,1	5,3	5,5	5,8	6,1	6,9	9,2	10,9	11,4	11,7	11,8	11,9	12,0

où  $V_b$  est le volume de la solution basique ajouté.

1.1- Choisir, de la liste donnée ci-après, le matériel indispensable pour réaliser ce dosage.

#### **Liste de matériel :**

- Bêchers : 50, 100 et 150 mL.
- Éprouvettes graduées : 20 et 50 mL.
- Burette de 25 mL.
- pH-mètre et son électrode.
- Balance de précision.
- Erlenmeyers : 50, 100 et 150 mL.
- Pipettes jaugées : 10, 20 et 25 mL.
- Agitateur magnétique et son barreau.

- 1.2- Écrire l'équation de la réaction de ce dosage.
- 1.3- Tracer, sur un papier millimétré, la courbe représentant la variation du pH en fonction de  $V_b$  ajouté :  $\text{pH} = f(V_b)$ .  
Prendre les échelles suivantes : 1cm pour 1 mL en abscisses;  
1cm pour 1 unité de pH en ordonnées.
- 1.4- Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence.
- 1.5- Déduire la concentration de HA, [HA], dans la solution S.

## **2- Dosage de la base $A^-$**

On dose un autre volume  $V_2 = 20,0$  mL de la solution S par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

L'équivalence est atteinte pour un volume d'acide versé  $V_{aE} = 9,3$  mL.

- 2.1- Écrire l'équation de la réaction de ce dosage.
- 2.2- À partir des espèces chimiques présentes dans la solution obtenue à l'équivalence, préciser si cette solution est acide, basique ou neutre.
- 2.3- Déterminer la concentration des ions  $A^-$ ,  $[A^-]$ , dans la solution S.

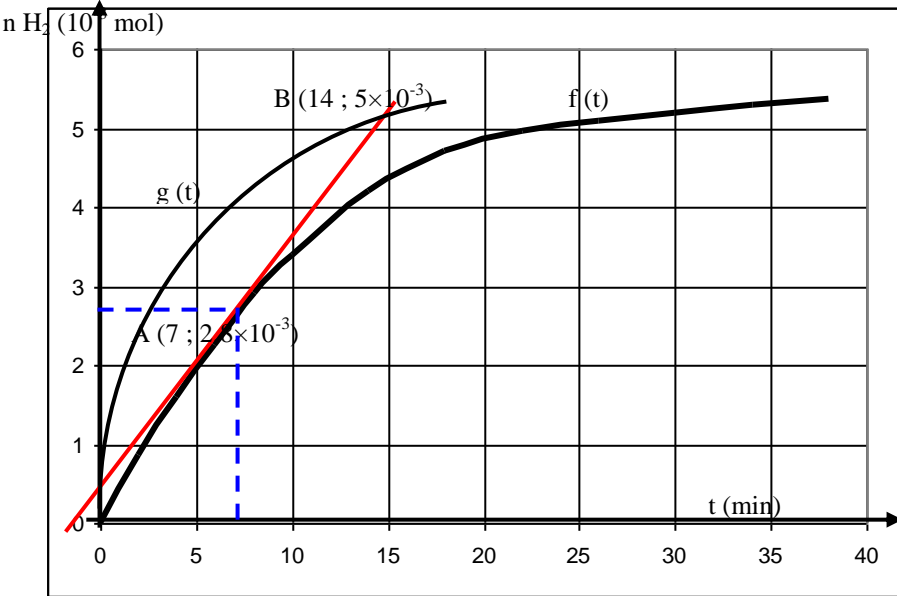
## **3- Identification de l'acide HA et de sa base conjuguée $A^-$**

On donne les valeurs de  $\text{pK}_a$  de quelques couples acide / base :

Couple acide/base	$\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	$\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$
$\text{pK}_a$	3,75	4,20	4,75

- 3.1- Identifier les espèces du couple  $\text{HA}/A^-$  présentes dans la solution S.
- 3.2- Généralement la courbe de dosage d'un acide faible par une base forte présente deux points d'inflexion. Préciser pourquoi la courbe de la question 1.3 présente un seul point d'inflexion.

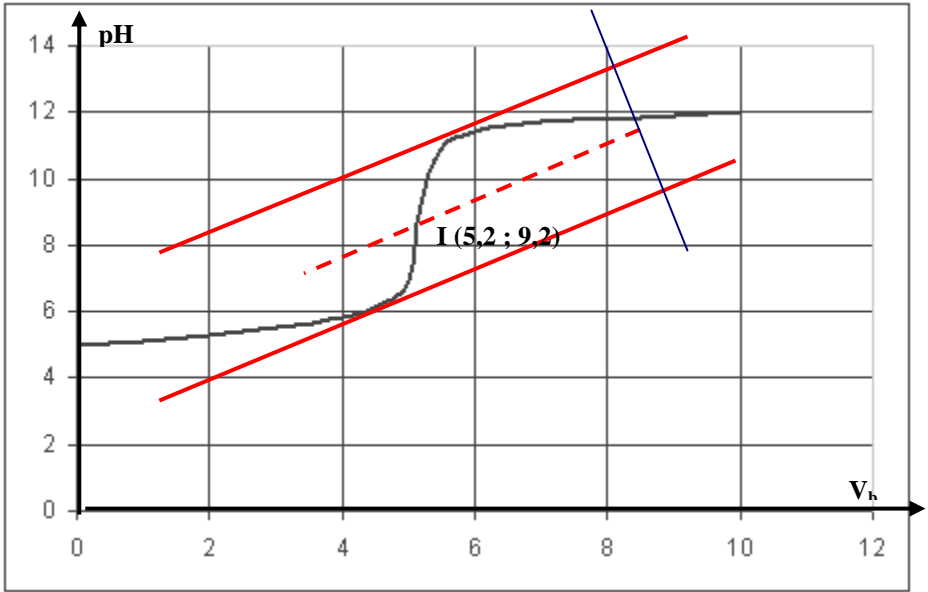
الدورة العادية للعام 2011	امتحانات الشهادة الثانوية العامة الفرع : علوم عامة	وزارة التربية والتعليم العالي المديرية العامة للتربية دائرة الامتحانات
	مسابقة في مادة الكيمياء المدة : ساعتان	مشروع معيار التصحيح

Partie de la Q.	Corrigé	Note
<b>Premier Exercice (7 points)</b>		
1.1	<p>D'après l'équation, on a :</p> $\frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{réagissant}}}{2} = \frac{n(\text{H}_2)_{\text{formé}}}{1} = 3,4 \times 10^{-3} \text{ mol à } t = 10 \text{ min}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{CV - 2n(\text{H}_2)}{V} = \frac{0,11 \times 100 \times 10^{-3} - 2 \times 3,4 \times 10^{-3}}{100 \times 10^{-3}} = 4,2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$ <p><math>\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 4,2 \times 10^{-2} = 1,37.</math></p>	1.25
1.2	<p>On a :</p> $R_{\text{Mg}} = \frac{2}{24} = 8,3 \times 10^{-2} > R_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{0,11 \times 100 \times 10^{-3}}{2} = 5,5 \times 10^{-3}.$ <p><math>\text{H}_3\text{O}^+</math> est le réactif limitant</p>	0.5
1.3	<p><math>n_{\text{H}_2}(\text{infini}) = 5,5 \times 10^{-3} \text{ mol.}</math> D'après l'équation des gaz parfaits :</p> $V(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2) \times R \times T}{P} = \frac{5,5 \cdot 10^{-3} \times 8,31 \times 298}{9,76 \cdot 10^4} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3.$	1
2.1	<p>La courbe <math>n(\text{H}_2) = f(t)</math> est :</p>  <p>The graph shows the amount of H<sub>2</sub> (in 10<sup>-3</sup> mol) versus time (in min). The curve f(t) starts at the origin (0,0) and increases, approaching a horizontal asymptote at approximately 5.5. A point A is marked at (7, 2.8) and a point B at (14, 5). A tangent line g(t) is drawn at point A.</p>	1
2.2	<p>La vitesse de formation de H<sub>2</sub> à t = 7 min</p> $v(\text{H}_2) = \frac{dn(\text{H}_2)}{dt} = \text{pente de la tangente à la courbe } n_{\text{H}_2} = f(t) \text{ au point d'abscisse } t = 7 \text{ min.}$ $v_{t=7} = \frac{y_B - y_A}{t_B - t_A} = \frac{(5 - 2,8) \times 10^{-3}}{14 - 7} \approx 3,1 \times 10^{-4} \text{ mol.min}^{-1}.$	1
2.3	<p>Au cours du temps la vitesse de la réaction diminue car la concentration des réactifs diminue . Donc, la vitesse, à t = 18 min, est <math>8,0 \times 10^{-4} \text{ mol.min}^{-1}.</math></p>	0.75

2.4	Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel le nombre de moles de H <sub>2</sub> atteint la moitié de sa valeur maximale. n(H <sub>2</sub> ) à t <sub>1/2</sub> devient $\frac{5,5 \times 10^{-3}}{2} = 2,75 \times 10^{-3}$ mol. d'après le graphe, à t <sub>1/2</sub> ≈ 6,9 min.	0.75
2.5	Lorsque la réaction est réalisée à 40 °C, la vitesse de la réaction devient plus grande (la température est un facteur cinétique). A tout instant t, n (H <sub>2</sub> ) formé à 40°C est supérieure à 25°C. L'allure de la courbe est alors comme il est indiqué sur le graphe ci-dessus.	0.75

### Deuxième exercice (6 points)

1.1-	Une effervescence apparaît; cette effervescence diminue avec le temps et s'arrête après quelques minutes. Donc la vitesse de cette réaction diminue au cours du temps pour s'arrêter à la fin de la réaction.	0.5
1.2-	Dans la solution obtenue, $\text{pH (solution)} = \text{pK}_a (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3 \text{COO}^-) + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 10^{5,2-4,75} = 2,8.$ On ne peut pas négliger [CH <sub>3</sub> COOH] devant celle de [CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ], donc l'acide CH <sub>3</sub> COOH existe à la fin de la réaction et le carbonate de calcium est le réactif limitant.	0.75
2.1	C'est une réaction d'estérification. Le composé organique obtenu est l'éthanoate de 3-méthylbutyle.	0.5
2.2	L'alcool A est : CH <sub>3</sub> – CH – CH <sub>2</sub> – CH <sub>2</sub> – OH , 3-méthylbutan-1-ol. $\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0.5
2.3	Le degré de conversion tend vers 0,67 à la fin de l'évolution du système : réaction limitée. Le système évolue au cours du temps : réaction lente. A des températures différentes, le système tend vers la même valeur de α : réaction athermique.	1.5
2.4	La présence du catalyseur n'a pas d'effet sur α.	0.25
2.5.1	Le composé C peut être : - CH <sub>3</sub> – COCl ; chlorure d'éthanoyle. - CH <sub>3</sub> – CO – O – CO – CH <sub>3</sub> ; anhydride éthanique.	1
2.5.2	L'équation de la réaction est: CH <sub>3</sub> – COCl + CH <sub>3</sub> – CH – CH <sub>2</sub> – CH <sub>2</sub> – OH $\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ → HCl + CH <sub>3</sub> – CH – CH <sub>2</sub> – CH <sub>2</sub> – O – C – CH <sub>3</sub> $\begin{array}{c}   \qquad \qquad \qquad    \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{O} \end{array}$	0.5
2.5.3	C'est une réaction totale et exothermique.	0.5

<b>Troisième Exercice (7 points)</b>		
<b>1.1</b>	Pour réaliser ce dosage, on a besoin de : Burette graduée, bécher de 100 mL, pipette jaugée de 20 mL, un pH-mètre et son électrode et l'agitateur magnétique et son barreau..	<b>1</b>
<b>1.2</b>	L'équation de la réaction de dosage est : $\text{AH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$	<b>0.5</b>
<b>1.3</b>	La courbe est : 	<b>1</b>
<b>1.4</b>	D'après la méthode des tangentes, les coordonnées du point d'équivalence sont : $V_{bE} = 5,2 \text{ mL}$ et $\text{pH}_E = 9,2$ .	<b>0.5</b>
<b>1.5</b>	D'après la méthode des tangentes, les coordonnées du point d'équivalence sont : $V_{bE} = 5,2 \text{ mL}$ et $\text{pH}_E = 9,2$ .	<b>0.5</b>
<b>2.1</b>	$n(\text{HA})$ introduit dans le volume $V_1 = n(\text{HO}^-)$ ajouté à l'équivalence $[\text{HA}] \times V_1 = C_b \times V_{bE}$ $[\text{HA}] = \frac{C_b \times V_{bE}}{V_1} = \frac{0,10 \times 5,2}{20} = 2,6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	<b>0.5</b>
<b>2.2</b>	L'équation de la réaction de dosage est : $\text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{AH} + \text{H}_2\text{O}.$	<b>1</b>
<b>2.3</b>	Les espèces présentes à l'équivalence sont: AH (acide faible), $\text{Cl}^-$ (ion indifférent), $\text{Na}^+$ (ion indifférent) et l'eau. AH réagit avec l'eau pour rendre le milieu acide.	<b>0.5</b>
<b>3.1</b>	$n(\text{A}^-)$ introduit dans le volume $V_1 = n(\text{H}_3\text{O}^+)$ ajouté à l'équivalence $[\text{A}^-] \times V_1 = C_a \times V_{aE}$ $[\text{A}^-] = \frac{C_a \times V_{aE}}{V_1} = \frac{0,10 \times 9,3}{20} = 4,65 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$	<b>1</b>
<b>3.2</b>	$\text{pKa}(\text{HA}/\text{A}^-) = \text{pH}(\text{solution S}) - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 5 - \log \frac{4,65 \cdot 10^{-2}}{2,6 \cdot 10^{-2}} \sim 4,75.$ En comparant avec les valeurs de pKa données, le couple est $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ . Donc HA est l'acide éthanoïque et $\text{A}^-$ est l'ion éthanoate.	<b>0.5</b>