

مجلس الخدمة المدنية
اللجنة الفاحصة

مباراة 2008/4/5 المفتوحة لقبول طلاب في شهادة الكفاءة في كلية التربية في الجامعة اللبنانية
للتعيين بوظيفة أستاذ تعليم ثانوي

الوقت: أربع ساعات

الاختصاص: كيمياء باللغة الفرنسية.

مسابقة في الاختصاص المطلوب.

I- 1- Calculer le pH d'une solution contenant de :

HF 0,1 M + NaCN 0,2M

On donne : HF/F⁻ pKa = 3,2 ; HCN / CN⁻ pKa = 9,4.

2- Calculer le pH de la solution qui résulte du mélange de 20 ml de HCl 0,20M avec 25ml de :

a) eau distillée

b) AgNO₃ 0,13 M

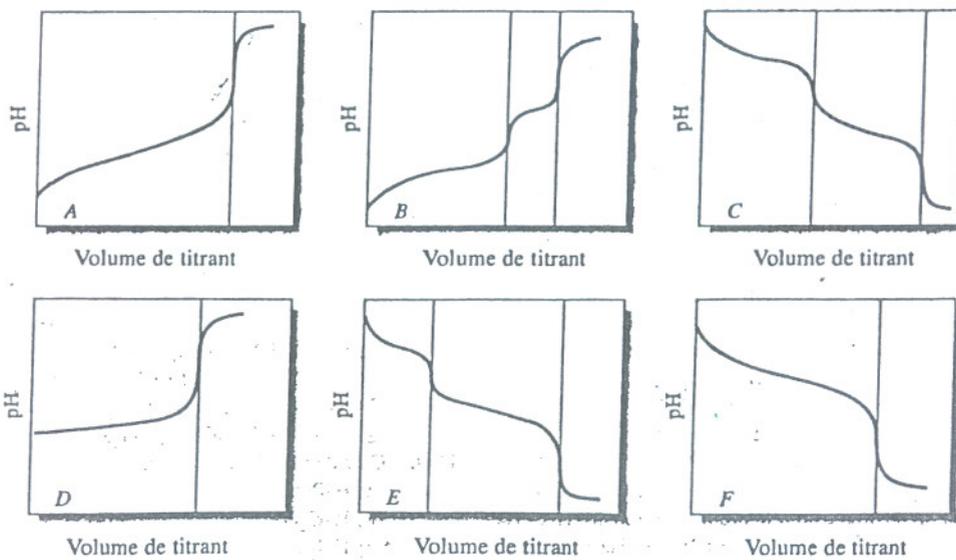
c) NaOH 0,13 M

d) NH₃ 0,13M

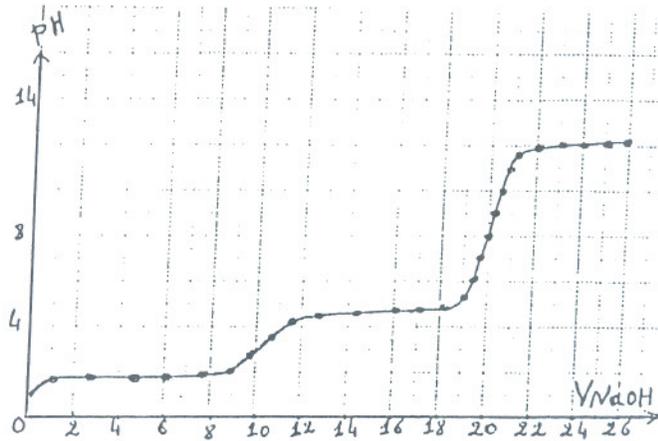
e) NaOH 0,23 M.

II- Parmi les courbes de titrage ci-dessous, identifier la courbe de titrage d'une solution :

- a) d'un acide faible HA par une base étalon
b) du carbonate de sodium Na₂CO₃ par un acide étalon
c) du mélange NaOH + NaCN par un acide étalon



III- La courbe ci-dessous représente le titrage d'une solution aqueuse d'un acide carboxylique de concentration inconnue par une solution d'hydroxyde de sodium.



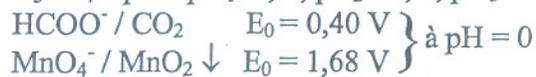
- La courbe obtenue indique-t elle la présence d'un acide faible ou d'un acide fort ? Justifier votre réponse.
- Trouver graphiquement les valeurs de pKa de l'acide titré et identifier celui - ci parmi la liste :

- acide formique	$K_1 = 1,8 \cdot 10^{-4}$	
- acide oxalique	$K_1 = 5,60 \cdot 10^{-2}$	$K_2 = 5,40 \cdot 10^{-5}$
- acide phtalique	$K_1 = 1,12 \cdot 10^{-3}$	$K_2 = 3,90 \cdot 10^{-6}$
- acide malonique	$K_1 = 1,42 \cdot 10^{-3}$	$K_2 = 2,0 \cdot 10^{-6}$
- Citer les différentes espèces chimiques présentes dans la solution initiale ($V = 0$). Le pH de cette solution étant égal à 1,1 calculer la concentration molaire de chacune de ces espèces. En déduire la concentration molaire initiale C_0 de la solution d'acide.

IV- A 20 ml d'une solution d'acide formique (HCOOH) 0,10 M, on ajoute 30 ml de K_2HPO_4 0,10 M.

- Equilibrer la réaction chimique qui a lieu et calculer le pH du mélange obtenu.
- On titre ce mélange par addition d'une solution de MnO_4^- 0,08 M. Ecrire la réaction chimique qui a lieu et tracer la forme générale de la courbe de titrage $E = f(V_{\text{MnO}_4^-})$.
- Calculer la masse de KMnO_4 nécessaire pour oxyder la totalité de l'acide formique.

On donne : H_3PO_4 a pour $\text{p}K_1=2,3$; $\text{p}K_2=7,2$; $\text{p}K_3=12,3$. $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ $\text{p}K_a=3,8$.



$$M_{\text{Mn}} = 55 \quad ; \quad M_{\text{K}} = 39 \quad ; \quad M_{\text{O}} = 16.$$

V- L'éthanoate de benzyle **E** : $\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$ est l'un des constituants odorants de l'essence de jasmin.

- 1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'estérification permettant l'obtention de composé **E** en partant d'un acide **A** et d'un alcool **B**.

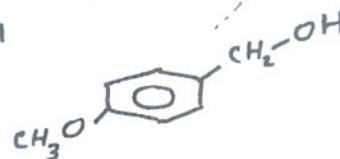
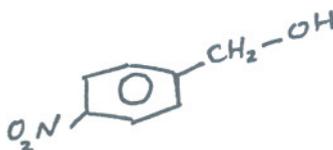
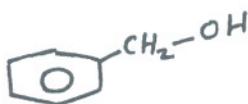
Détailler le mécanisme réactionnel en expliquant le rôle du catalyseur dont on précisera la nature.

- 2) Lors d'une synthèse de cet ester **E**, on a utilisé 30,0 mL de **A**, 20,0 mL de **B** et on a obtenu 12 grammes de **E**. Calculer le rendement de cette synthèse.

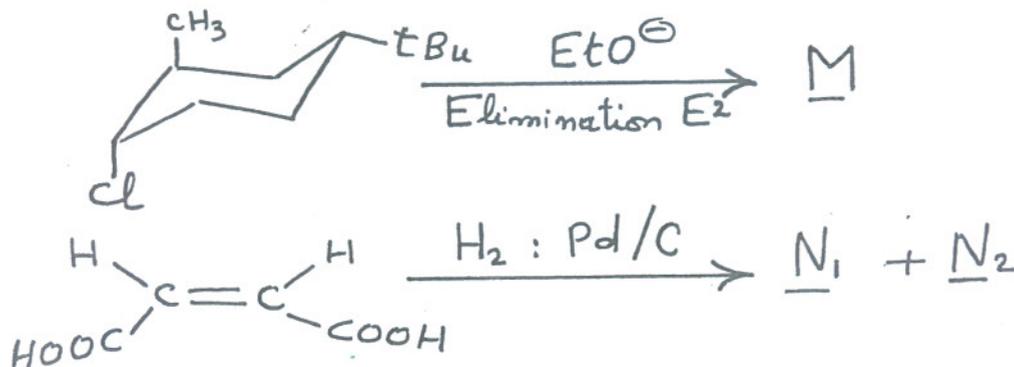
Composé	A	B	E
Masse volumique (g. cm ⁻³)	1,049	1,042	1,056

Elément	H	C	O
Masse atomique	1	12	16

- 3) Lorsqu'on coupe le chauffage à reflux, il reste nécessairement de l'acide **A** dans le mélange réactionnel. Pourquoi? Comment procède-t-on pour l'éliminer de la phase organique? Ecrire l'équation-bilan de la réaction mise en jeu.
- 4) L'alcool **B** est traité par une solution de HBr. Expliquer le mécanisme de cette réaction en précisant le(s) produit(s) obtenu(s).
- 5) Classer par ordre de priorité la réactivité des alcools suivants vis-à-vis de HBr.



VI-A- Soient les réactions suivantes:

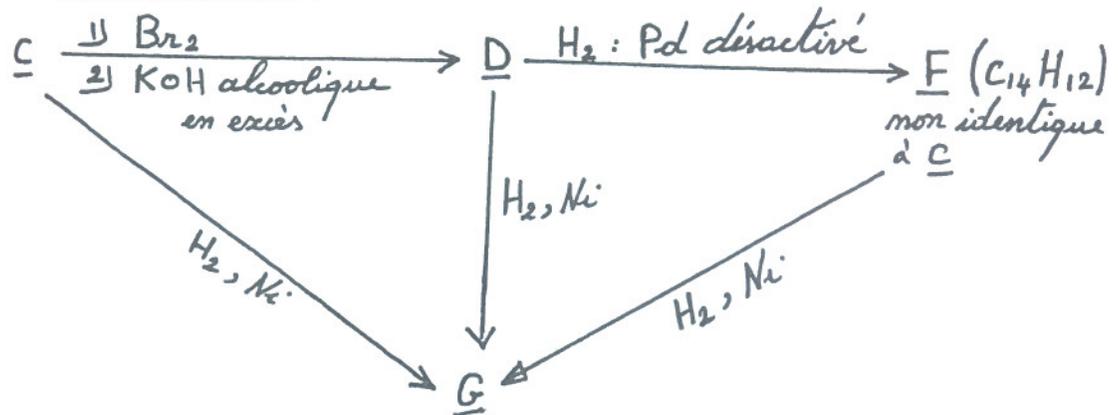


- 1) Identifier le composé **M** en montrant le mécanisme réactionnel.
- 2) Identifier **N₁** et **N₂** en précisant la stéréochimie. Discuter l'activité optique du mélange.

B- Un produit C de formule $C_{14}H_{12}$ décolore rapidement une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone et réagit avec une solution diluée de $KMnO_4$.

Il n'absorbe par hydrogénation catalytique qu'une seule molécule d'hydrogène. Son oxydation brutale ($KMnO_4$ concentré et chaud) donne un seul produit organique: l'acide benzoïque.

- 1) Quelles conclusions peut-on tirer de ces renseignements ? Quelle est la structure de C? Pour déterminer totalement sa structure on le soumet aux réactions suivantes :

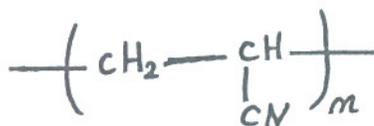
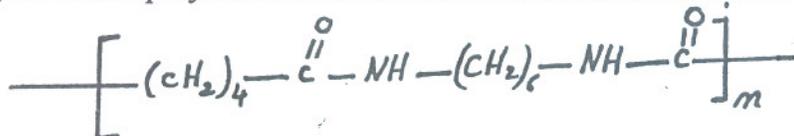


- 2) Donner la structure de D, F et G

VII -1) Donner les structures des peptides suivants :

- a) Ala-Phe.
- b) Asp-Lys.

2) Soient les polymères dont les motifs sont donnés ci-dessous :



- a) Donner le(s) formule(s) de monomère (s) de chacun d'eux.
- b) Dire dans chaque cas, s'il s'agit d'une polyaddition ou d'une polycondensation.

3) Parmi les espèces suivantes indiquer, en justifiant votre réponse, celles qui ne peuvent être utilisés pour enlever les taches d'huile et des taches de terre (boue) sur un tissu.

- a) Ion méthanoate : $HCOO^-$.
- b) Ion palmitate : $C_{15}H_{31}COO^-$.
- c) Nonane.

VIII- Le fluorure de potassium (KF) possède la structure cristalline de NaCl. Dans ce cas, les ions K^+ possèdent un réseau cubique à faces centrées (c.f.c) (les ions F^- possèdent le même type de réseau).

- Dire quels sont les sites de F^- dans une maille de K^+ .
- Quel est le nombre de coordination de l'ion F^- dans la maille ?
- Déterminer le nombre d'entités formulaires (nombre de motifs) de KF dans une maille.
- Sachant que la masse volumique de KF est égale à $2,481 \text{ g.cm}^{-3}$ à 20°C :
 - Calculer la longueur d'une arête de la maille élémentaire.
 - Calculer les distances minimales entre
 - deux cations $K^+ - K^+$
 - deux anions $F^- - F^-$
 - un cation K^+ et un anion F^- .
- Le composé KF est destiné au stockage de l'hydrogène H_2 . L'hydrogène étant de faible rayon atomique, la molécule H_2 s'insère dans le réseau de KF et y occupe les sites vacants. Quel est le type de ces sites ? Quel est leur nombre et où sont-ils localisés ?

On donne $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ $M(K) = 39,1 \text{ g.mol}^{-1}$ $M(F) = 19,0 \text{ g.mol}^{-1}$

IX- La compacité d'une maille est définie par le rapport du volume occupé par la matière au volume total de la maille.

Classer les mailles : cubique simple, cubique centrée et cubique à faces centrées par compacité croissante.

- X- a) Qu'est-ce qui distingue principalement entre eux les trois classes de matériaux solides : les conducteurs, les semi-conducteurs et les isolants ? Expliquer.
- En chauffant ces matériaux, comment se comportent-ils relativement à la propriété ci-haut qui les distingue ?
 - Les métaux, qui sont des conducteurs, sont des solides cristallins à l'état normal. Décrire brièvement le type de liaison qui régit la cohésion de leurs atomes dans les cristaux.

XI- a) Le complexe $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ est tétraédrique.

1- Le représenter dans la théorie de liaison valentielle en montrant toutes les étapes de la démarche.

2- Nommer le type d'hybridation subi par les orbitales de l'atome central.

b) Mêmes questions pour le complexe $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ qui est plan carré.

On donne $Z(\text{Co}) = 27$ et $Z(\text{Pt}) = 78$.

XII- Un atome d'hydrogène dans son état fondamental est excité à un niveau n par absorption d'un photon de longueur d'onde $\lambda = 102,5 \text{ nm}$. $R_H = 109677,5 \text{ cm}^{-1}$.

- Montrer que $n = 3$.
- Donner le diagramme d'émission de cet atome excité et calculer les longueurs d'onde des radiations émises.

XIII- Un réservoir en fer de volume $3,7 \text{ L}$ contient de l'air à une température constante et à la pression atmosphérique normale. On suppose que cet air a la composition suivante : $78,1\% \text{ N}_2$, $20,9\% \text{ O}_2$ et 1% autres gaz. L'oxygène réagit complètement avec les parois du réservoir en formant l'oxyde de fer solide de volume négligeable.

- Déterminer la pression partielle initiale de chacun des constituants dans le réservoir.
- Déterminer la pression finale du mélange dans le réservoir et la fraction molaire finale de chacun de ces constituants.
- Quel serait le volume du mélange gazeux si on le ramenait aux conditions initiales de température et de pression.

XIV- La combustion complète de certaine quantité d'éthylène à pression constante et à 25°C , libère 3010 calories.

- Calculer le volume de CO_2 produit ramené aux conditions normales de température et de pression.
- Calculer la masse d'eau à 20°C qui pourrait être transformée en vapeur à 365°C à la pression atmosphérique normale en utilisant la quantité de chaleur produite par la combustion de 1m^3 d'éthylène mesuré dans les conditions normales de température et de pression.

Données :

Enthalpie de formation à 25°C de l'éthylène est de $12,42 \text{ kcal/mol}$, celle de CO_2 est $-94,05 \text{ kcal/mol}$ et celle de l'eau liquide est $-68,3 \text{ kcal/mol}$.

La chaleur latente de vaporisation de l'eau à 100°C et sous 1 atm est 540 cal/g .

La chaleur spécifique de l'eau liquide est de $1 \text{ cal/g}\cdot^\circ\text{C}$ et celle de la vapeur d'eau est de $0,5 \text{ cal/g}\cdot^\circ\text{C}$. On néglige la variation des chaleurs spécifiques avec la température.

Le volume molaire est de $22,4 \text{ L/mol}$ dans les conditions normales.

XV- Le buta - 1, 3 diène se dimérise suivant l'équation



A 326°C , la pression du butadiène dans le récipient est de 632 mm Hg au temps $t = 0$. Pour suivre la réaction, on enregistre les valeurs de la pression totale dans le récipient en fonction du temps t . Ces valeurs sont consignées dans le tableau suivant :

t (min)	P (mm Hg)
0	632
10	591
20	557
50	497
75	466
100	446

- Calculer la pression partielle p_B du butadiène dans le mélange gazeux pour chaque durée de réaction indiquée dans le tableau. Tracer la courbe $p_B = f(t)$; en déduire le temps de demi-réaction.
- Expliquer si cette réaction est du premier ou de second ordre.
- A l'aide des résultats précédents, calculer la constante de vitesse de la réaction.
- Calculer l'énergie d'activation de la réaction sachant que la constante de vitesse à 370 °C est $11 \cdot 10^{-5} \text{ mn}^{-1} \cdot (\text{mm Hg})^{-1}$.

الجينة الفاصلة بيرون 4.0/4.0