


المادة: الكيمياء الشهادة: الثانوية العامة الفرع: علوم الحياة+ العلوم العامة نموذج رقم 3- المدة : ساعتان	الهيئة الأكاديمية المشتركة قسم : العلوم	 المركز العلمي للبحوث والأبحاث
---	--	---

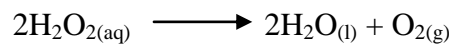
نموذج مسابقة (يراعي تعليق الدروس والتوصيف المعدل للعام الدراسي 2016-2017 وحتى صدور المناهج المطورة)

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.

Exercice 1 (7 points)

Cinétique de la décomposition de l'eau oxygénée

L'eau oxygénée est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène utilisée comme désinfectant pour les plaies et pour l'entretien des lentilles de contact. A la température ambiante T, l'eau oxygénée se décompose lentement selon l'équation-bilan suivante :



Cette réaction de décomposition peut s'accélérer en utilisant des catalyseurs comme un fil de platine, une solution de chlorure de fer (III) ($\text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^-$).

Le but de cet exercice est de déterminer la quantité convenable d'une solution catalytique de chlorure de Fer (III) pour que la décomposition de l'eau oxygénée, tout en demeurant lente, soit presque terminée en une heure et à la température T.

1. Influence de la quantité du catalyseur

Afin de réaliser cette étude, on propose à chacun de trois groupes d'élèves nommés A, B et C de préparer un mélange réactionnel à partir d'une même solution d'eau oxygénée, de concentration C_0 , et d'une même solution catalytique de chlorure de fer (III). Le protocole expérimental à suivre par chaque groupe est le suivant :

*Verser dans un bécher de 250mL :

-Un volume de 10 mL d'une solution H_2O_2 de concentration C_0 .

-Un volume V_1 d'eau distillée.

-Un volume V_2 d'une solution de ($\text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^-$) puis déclencher le chronomètre à cet instant.

Les volumes V_1 et V_2 pris par chaque groupe sont présentés dans le document 1.

	Groupe A	Groupe B	Groupe C
V_1 (mL)	89	88	85
V_2 (mL)	1	2	5

Document-1

Dès les premiers instants, les groupes d'élèves constatent que le dégagement gazeux observé est plus important dans le mélange réactionnel du groupe C que dans celui du A.

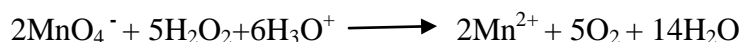
1.1 Préciser l'effet de la quantité du catalyseur sur l'évolution du système réactionnel.

1.2 La concentration initiale de H_2O_2 dans le mélange réactionnel du groupe A est égale à 0.09 mol.L^{-1} , montrer que cette concentration est la même dans le mélange réactionnel des groupes B et C.

1.3. Déduire la concentration C_0 de la solution d'eau oxygénée.

2. Dosage de la solution d'eau oxygénée préparée

A différents instants (t) imposés, chaque groupe prélève de son mélange réactionnel un volume $V=10$ mL et le verse dans un erlenmeyer contenant préalablement de l'eau distillée glacée. La concentration restante d'eau oxygénée à chaque instant (t) est déterminée par un dosage avec une solution aqueuse acidifiée de permanganate de potassium ($K^+ + MnO_4^-$) de concentration $C=2.10^{-2}$ mol.L⁻¹. L'équation-bilan de la réaction de dosage est représentée par :



2.1 « Si le dosage a eu lieu sans ajout préalable de l'eau distillée glacée, le résultat obtenu n'est pas acceptable ». Justifier cette expression en indiquant les facteurs cinétiques mis en jeu lors de l'addition de l'eau froide.

2.2-Montrer qu'à chaque instant (t), la relation suivante : $[H_2O_2]_t = 5V_3$

$[H_2O_2]_t$ étant la concentration en mol.L⁻¹ d'eau oxygénée restante à l'instant (t) et V_3 est le volume exprimé en Litre de la solution du permanganate de potassium acidifiée versée par la burette au point d'équivalence.

3 Etude cinétique de la décomposition de H₂O₂ chez le groupe A

Les résultats de dosage du groupe A sont représentés dans le document-2 suivant:

t (min)	0	10	20	30	45	60
$[H_2O_2]$ mol.L ⁻¹	0.090	0.060	0.047	0.039	a	0.025
V_3 (L)*10 ⁻³	b	12.1	9.4	7.8	5.9	5

Document-2

3.1 Calculer les valeurs de a et de b.

3.2 Tracer la courbe cinétique (courbe 1) qui représente $[H_2O_2]=f(t)$.

En prendre l'échelle : En abscisses : 1cm pour 10 min ; En ordonnées : 1cm pour 0.01 mol.L⁻¹.

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

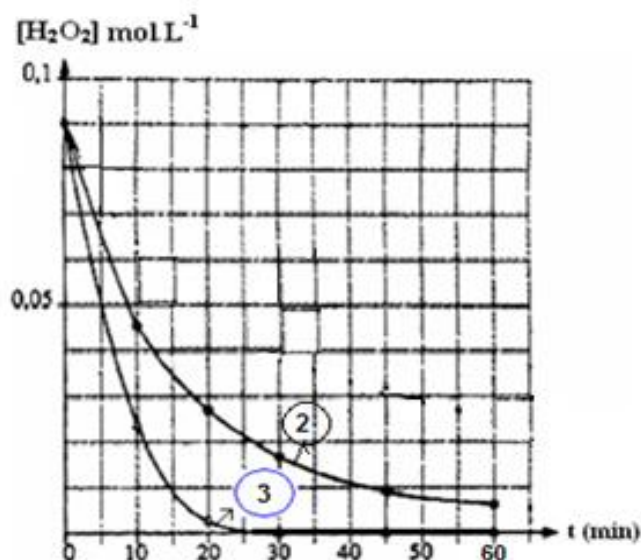
3.4 Montrer graphiquement la variation de la vitesse de disparition de H₂O₂ avec le temps.

4 Choix de la quantité du catalyseur

Les résultats de dosage des groupes B et C sont représentés dans le document -3.

4.1 Vérifier que les courbes (2) et (3) sont attribuées respectivement aux groupes B et C.

4.2 A partir des trois courbes (1, 2 et 3), déduire le volume de la solution catalytique qui atteint le but de l'exercice.



Document-3

3.5 Calculer que le degré d'acidité du vinaigre et vérifier s'il est en accord avec l'indication de l'étiquette.

Exercice 3 (6.5 points)

Synthèse du benzoate de méthyle

Le benzoate de méthyle, un liquide à odeur forte, est un composé organique utilisé en parfumerie. Ce composé est un ester obtenu par une réaction lente et athermique entre l'acide benzoïque et le méthanol selon l'équation de la réaction (1).



Cet exercice a pour but de déterminer le rendement de cette réaction d'esterification.

Données :

Densité du Méthanol = 800 g.L^{-1}

$M(\text{acide Benzoïque}) = 122 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Méthanol}) = 32 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{benzoate de méthyle}) = 136 \text{ g.mol}^{-1}$

Document-1

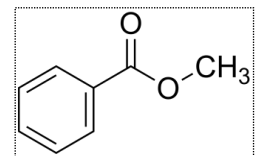
1. Étude des composés organiques de la réaction.

Le document-2 représente la formule semi-développée du benzoate de méthyle.

1.1 Ecrire la formule structurale semi-développée de l'acide benzoïque.

1.2 L'acide benzoïque est obtenu par oxydation ménagée du composé (A) avec une solution acidifiée de permanganate de potassium. Le chauffage avec la liqueur de Fehling et en présence d'un milieu basique du composé (A) va donner un précipité rouge brique.

Identifier le composé (A).



Document -2

2. Préparation et séparation de l'ester

On prépare le benzoate de méthyle en introduisant, dans un ballon, une masse $m=12,2 \text{ g}$ d'acide benzoïque, un volume $V=4 \text{ mL}$ de méthanol avec quelques mL d'acide sulfurique concentré. On chauffe ce mélange à reflux à une température T jusqu'à le système atteint son état d'équilibre. Après refroidissement, on sépare convenablement les constituants obtenus.

2.1 Indiquer le rôle du chauffage à reflux.

2.2 Préciser l'effet d'utiliser une faible quantité d'acide sulfurique concentré sur le rendement de la réaction.

2.3 L'acide sulfurique concentré joue le rôle d'un déshydratant s'il est utilisé en grande quantité. Justifier l'effet de l'utilisation d'une grande quantité d'acide sulfurique concentré sur le rendement de l'estérification.

3. Calcul du rendement de l'estérification

La masse de benzoate de méthyle obtenue expérimentalement est $m_E=8,1 \text{ g}$.


3.1 Vérifier si le mélange initial des réactifs est équimolaire.

3.2 Montrer que le rendement de cette réaction est 60%.

3.3 Sachant que pour un mélange équimolaire d'acide carboxylique et d'alcool primaire, le rendement d'estérification atteint 67%. Pour expliquer l'écart entre la valeur obtenue et la valeur théorique du rendement, on donne les propositions suivantes :

- Une partie d'ester obtenue est perdue pendant la procédure de séparation.
- La température T du chauffage doit être plus grande que T .

Pour chacune des propositions, préciser si elle pourra expliquer cet écart.

المادة: الكيمياء الشهادة: الثانوية العامة الفرع: علوم الحياة+ العلوم العامة نموذج رقم -3- المدّة : ساعتان	الهيئة الأكاديمية المشتركة قسم : العلوم	 المركز العلمي للبحوث والابتكار
---	--	---

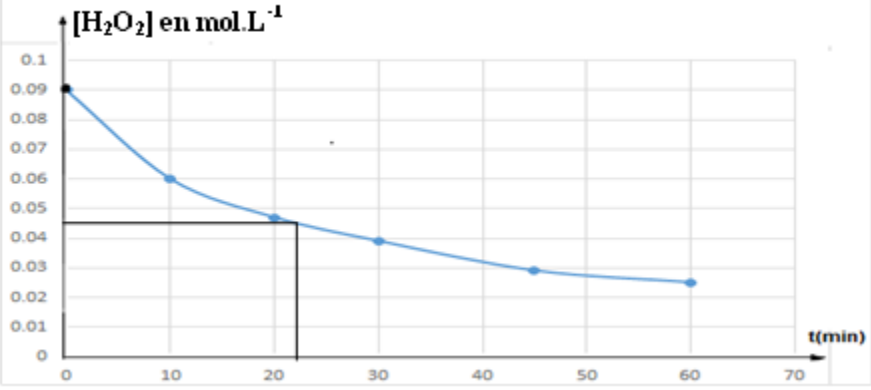
أسس التصحيح (تراعي تعليق الدروس والتوصيف المعدل للعام الدراسي 2016-2017 وحتى صدور المناهج المطوّرة)

Barème proposé

Exercice I (7 points)

Cinétique de la décomposition de l'eau oxygénée

Partie de la question	Réponse proposée	Note
1.1	Pour les groupes A, B et C, on a : -Même température T -même quantité de H ₂ O ₂ dissous dans un même volume final. -la seule différence est la quantité du catalyseur utilisée par chaque groupe. -Le dégagement gazeux observé chez le groupe C est le plus important ceci signifie que H ₂ O ₂ se décompose plus rapidement chez ce groupe. -Le système réactionnel évolue plus vite car la quantité du catalyseur utilisée est la plus grande. -plus la quantité du catalyseur utilisée est grande, plus le système évolue rapidement et plus H ₂ O ₂ se décompose rapidement.	3/4
1.2	Dans les 3 mélanges réactionnels : Même nombre de mol de H ₂ O ₂ initial : $n_0 = C_0 \times V_0$ Aussi, n_0 est placé dans le même volume final = 100mL [10mL+90mL (V ₁ +V ₂)]. à l'instant initial, la même concentration chez les 3 groupes est alors égale à 0.09 mol.L ⁻¹ .	1/4 x2=1/2
1.3	A t=0, $n(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = C \times V_{\text{total}} = C_0 \times V_0$ Alors $C_0 = \frac{0.09 \times 100}{10} = 0.9 \text{ mol.L}^{-1}$.	1/4
2.1	Le dosage direct de l'eau oxygénée par la solution du permanganate est rejeté à cause de la présence simultanée de deux réactions dans le bécher : Décomposition de l'eau oxygénée d'une part et la réaction du dosage. Ce qui fait violer l'une des propriétés de la réaction de dosage qui doit être unique. L'eau glacée bloque la décomposition de l'eau oxygénée. Les deux facteurs cinétiques : Concentration du réactif et la température.	1/2 1/4 1/4
2.2	A l'équivalence, $\frac{n(\text{MnO}_4^-)}{2} \text{ ajoutée par la burette } = \frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)}{5} \text{ dans le becher}$ $[\text{MnO}_4^-] \times V_3/2 = [\text{H}_2\text{O}_2] \times V_0/5$ $[\text{H}_2\text{O}_2]_t = 5/2 \times 2.10^{-2} \times V_3/10 \times 10^{-3} = 5V_3$	3/4
3.1	Tableau : $a = 5 \times 5.9 \times 10^{-3} = 0.0295 \text{ mol.L}^{-1}$ $b = 0.09/5 = 0.018 \text{ L} = 18 \text{ mL}$	1/4 1/4 =1/2

3.2	<p>Courbe 1</p> 	1
3.3	<p>$t_{1/2}$ est le temps nécessaire pour que la moitié du réactif limitant soit disparue. Par la méthode graphique à $t_{1/2}$, $[H_2O_2]_{1/2} = [H_2O_2]_0 / 2 = 0.045 \text{ mol.L}^{-1}$ qui correspond $t_{1/2} = 21$ minutes.</p>	$\frac{1}{4} \times 2 = \frac{1}{2}$
3.4	<p>Graphiquement, la vitesse instantanée du réactif est l'opposé du coefficient directeur de la tangente amenée à la courbe à cet instant. Avec le temps, la pente de la tangente diminue, alors la vitesse instantanée diminue.</p>	$\frac{1}{2}$
4.1	<p>La courbe (3) est au dessous de la courbe (2), donc la vitesse de décomposition de H_2O_2 présentée par la courbe (3) est plus grande que celle de la courbe (2). Sachant que la réaction chez le groupe (C) est plus rapide Donc on attribue au groupe (C) la courbe (3) Par conséquent la courbe (2) correspond au groupe (B)</p>	$\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$
4.2	<p>Parmi les courbes (1, 2 et 3), seule la courbe obtenue par le groupe B (courbe 2) répond au but de l'exercice où la décomposition est presque terminée au bout d'une heure. Le volume du catalyseur requis = 2 mL.</p>	$\frac{1}{4} \times 2 = \frac{1}{2}$

Exercice 2 (6.5 points)

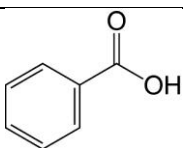
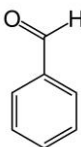
Vérification du degré d'acidité de vinaigre.

Partie de la question	Réponse proposée	Note
1.1	<p>L'équation-bilan de la réaction : $CH_3COOH + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + H_2O$</p>	1/2
1.2	<p>$K_R = K_a(\text{acide ethanoique}) / K_a(H_2O/HO^-) = 10^{-4,8} / 10^{-14} = 10^{9,2} = 1,58 \cdot 10^9$</p>	$\frac{1}{2}$
2.1	<p>Durant la dilution, le nombre de moles de soluté est conservé Facteur de dilution = $C_0 / C = V_f / V_0 = 100 / 10 = 10$ On doit prélever un volume de 10 mL de S_0</p>	$\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$
2.2	<p>L'ensemble 2 est plus convenable -elle renferme une fiole jaugée de 100 mL pour préparer 100 mL de (S) ; -une pipette graduée de 20 mL qui nous permet de prélever un volume de 10 mL.</p>	$\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$
3.1	<p>A l'équivalence, $pH_E = 8,4 > 7$, les espèces présentes dans le milieu sont l'ion Na^+ qui est un ion spectateur, l'eau (neutre) et l'ion CH_3COO^- formé (base conjuguée) qui réagit avec l'eau selon l'équation $CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons HO^- + CH_3COOH$. Le milieu est alors basique.</p>	$\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$
3.2.1	<p>Réponse correcte est (iii), ce sont deux propriétés de la réaction de dosage</p>	$\frac{1}{4} \times 2$

3.2.2	Réponse correcte est (i). Le volume de 11.7 mL représente la moitié du volume de la base versé à l'équivalence (V_{bE}). Au point de demi-équivalence, $pH = pK_a + \text{Log} \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 4.8$ d'où le rapport $\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1$.	1/4 1/2
3.3	D'après la stœchiométrie de la réaction du dosage, à l'équivalence : on a $n(OH^-)_{ajoutée \text{ par la burette}} = n(CH_3COOH)_{préSENT \text{ dans le bécher}}$. $C_b V_{bE} = CV$, $C = C_b V_{bE} / V$, $C = 0,10 \times 23,4 / 20 = 0,117 \text{ mol.L}^{-1}$.	1/4 1/2
3.4	Le vinaigre est 10 fois plus concentré que la solution S, $C_0 = 10 \times C = 1,17 \text{ mol.L}^{-1}$.	1/4
3.5	n acide dans 1 litre du vinaigre contient 1.17 mole d'acide. masse d'acide : $m_{acide} = 1,17 \times M_{acide} = 1,17 \times 60 = 70,2 \text{ g}$. la masse totale d'un litre de vinaigre $m = V \times \rho = 1 \times 1,020 \text{ kg/L} = 1020 \text{ g}$. Le pourcentage massique : $m_{acide} / m_{totale} \times 100 = 70,2 / 1020 \times 100 = 6,88\%$ d'acide. Le degré d'acidité du vinaigre est $6,88^0$. La valeur trouvée est en accord avec l'indication de l'étiquette.	1/4 1/4 1/4 1/4 1/4

Exercice 3 (6.5 points)

Synthèse du benzoate de méthyle

Partie de la question	Réponse proposée	Note
1.1	La formule semi-développée de l'acide 	1/2
1.2	Le composé A c'est un aldéhyde car il subit une oxydation avec la liqueur de Fehling. 	1/4 1/4
2.1	-Le chauffage à reflux permet de travailler à température élevée, ceci accélère la réaction, la température est un facteur cinétique. -Le réfrigérant permet de condenser les vapeurs sans avoir une évaporation des réactifs ou des produits. donc minimiser les pertes durant le chauffage.	1/2 1/2
2.2	Lorsque l'acide sulfurique concentré est ajouté en faible quantité il joue le rôle d'un catalyseur qui accélère la vitesse de la réaction sans modifier le rendement.	1/4 1/4
2.3	En grande quantité l'acide sulfurique concentré joue le rôle d'un déshydratant qui élimine l'eau du milieu et déplace l'équilibre dans le sens de la formation de l'ester (selon le principe de Le Chatelier), ce qui améliore le rendement de l'estérification.	1
3.1	On calcule le nombre de mole initial pour chaque réactif : Acide benzoïque : $n = m/M = 12,2 / 122 = 0,1 \text{ mol}$ Méthanol : $m = \rho \times V = 800 \times 40 \times 10^{-3} = 3,2 \text{ g}$ $n = m/M = 3,2 / 32 = 0,1 \text{ mol}$ On a alors un mélange équimolaire en acide et en alcool car $n_{acide \text{ benzoïque}} = n_{méthanol} = 0,1 \text{ mole}$	3/4
3.2	Si la réaction était totale, on aurait 0,1 mol d'ester formée	1/4

	$n_E=0,1$ mol (le mélange est stœchiométrique car $R_{\text{acide}} = R_{\text{méthanol}}= 0,1$. Sa masse théorique $m_E = n_{E_x} M_E = 0,1 \times 136 = 13,6$ g. Le rendement = m_E (expérimentale) / m_E (théorique) $\times 100 = 8,10 / 13,6 \times 100 = 60\%$ (ou bien, on cherche Rendement à partir du rapport de n_E).	$\frac{1}{2}$
3.3	Proposition (i) : vrai Le rendement de la réaction dépend de la masse d'ester obtenue par l'expérience d'où une perte de cette masse va conduire à une diminution du rendement.	$\frac{3}{4}$
	Proposition (ii) : faux La température est un facteur cinétique mais elle n'agit sur l'équilibre de cette réaction d'esterification car elle est athermique. Donc, le rendement n'est pas affecté.	$\frac{3}{4}$