


المادة: الكيمياء الشهادة: الثانوية العامة فرعاً: علوم الحياة / العلوم العامة نموذج رقم - ٢ - المدة : ساعتان	الهيئة الأكاديمية المشتركة قسم : العلوم	 المركز التربوي للبحوث والإنماء
---	--	---

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 de la solution commerciale d'eau oxygénée (S_0), 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 une fiole jaugée de 100 mL :

- Un volume de 10 mL d'une solution commerciale H_2O_2 de concentration C_0 .
- Un volume V_1 d'une solution de ($\text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^-$) puis déclencher le chronomètre à cet instant.
- Ajouter rapidement de l'eau distillée jusqu'à trait de jauge.

Les volumes pris par chaque groupe sont présentés dans le document-1.

	Groupe A	Groupe B	Groupe C
V_0 (mL)	10	10	10
V_1 (mL)	1	2	5
V total du mélange après addition d'eau distillée	100	100	100

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 celui des groupes A et B.

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

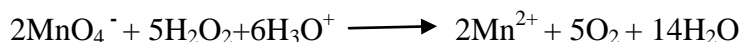
1.2 La concentration initiale de H_2O_2 dans le mélange réactionnel du groupe A est $C'_0 = 0,09 \text{ mol.L}^{-1}$, montrer que les mélange réactionnels pour les groupes B et C ont aussi la même concentration initiale C'_0 .

1.3. Déduire la concentration C_0 de la solution commerciale (S_0) 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 $V=10 \text{ mL}$ 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 $C' = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. 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 : $[H_2O_2]_t = 5V_2$

$[H_2O_2]_t$ étant la concentration en $\text{mol} \cdot L^{-1}$ d'eau oxygénée restante à l'instant (t) et V_2 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 H_2O_2 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
$[H_2O_2] \text{ mol} \cdot L^{-1}$	0,090	0,060	0,047	0,039	a	0,025
$V_2 (L) \cdot 10^{-3}$	b	12,1	9,4	7,8	5,9	5

Document-2

3.1 Calculer les valeurs de (a) et (b) dans le document-2.

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

En prendre l'échelle : En abscisses : 1cm pour 5 min ; En ordonnées : 1cm pour 0,01 $\text{mol} \cdot L^{-1}$.

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

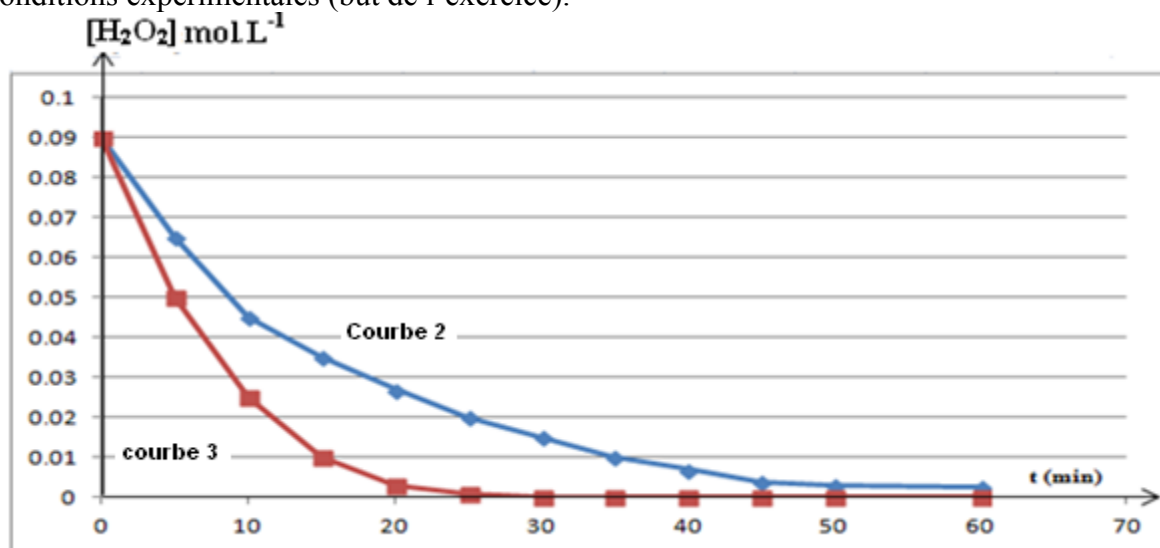
3.4 Montrer graphiquement la variation de la vitesse de disparition de H_2O_2 avec le temps.

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) correspondent respectivement à l'étude cinétique effectuée par les groupes B et C.

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



Document-3

Exercice 2 (6 1/2 points)

Vérification du degré d'acidité de vinaigre.

Le vinaigre, utilisé dans notre alimentation, est une solution aqueuse d'acide éthanóique. Le document-1 représente l'étiquette d'une bouteille commerciale de vinaigre (S₀).

*Acide Ethanoíque	*Degré d'acidité du vinaigre est 7°
*Densité du vinaigre est $\rho = 1.02 \text{ Kg.L}^{-1}$	*M(CH ₃ COOH) = 60 g.mol ⁻¹

Document-1

Le vinaigre est caractérisé par un degré d'acidité qui représente le pourcentage massique d'acide éthanóique en solution. Le but de cet exercice est de vérifier le degré d'acidité de cette bouteille du vinaigre.

Acid /Base couple	H ₃ O ⁺ /H ₂ O	CH ₃ COOH / CH ₃ COO ⁻	H ₂ O / HO ⁻
pKa	0	4,8	14

Document -2

1. Etude de la réaction entre l'acide éthanóique et l'hydroxyde de Sodium

1.1 Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre la solution d'acide éthanóique (CH₃COOH) et la solution d'hydroxyde de sodium ou de soude (Na⁺+HO⁻).

1.2 Calculer la constante K_R de cette réaction.

1.3 En Déduire que cette réaction unique et rapide peut être considérée comme réaction de dosage.

2. Préparation de la solution d'acide éthanóique (S)

On prépare une solution (S) d'acide éthanóique de volume 100 mL en diluant 10 fois la solution (S₀) du vinaigre.

2.1 Déterminer le volume à prélever de la solution (S₀) nécessaire pour préparer la solution (S).

2.2 Choisir, à partir du document -3, l'ensemble convenable pour cette préparation. Justifier votre choix.

Ensemble 1	Ensemble 2	Ensemble 3
-Bécher (100 mL)	-Bécher (100 mL)	-Bécher (100 mL)
-Fiole jaugée (100 mL)	-Fiole jaugée (100 mL)	-Fiole jaugée (250 mL)
-Pipette jaugée (20 mL)	-Pipette graduée (10 mL)	-Pipette jaugée (10 mL)

Document -3

3. Dosage de la solution d'acide éthanóique (S)

On prélève un volume V=20 mL de la solution (S) et on réalise le dosage pH-métrique avec une solution de soude de concentration C_b=0,1 mol.L⁻¹. Le point d'équivalence est obtenu quand on a versé un volume V_{BE}=23,4 mL de la solution basique et le pH à ce point (pH_E) est égal à 8,4.

3.1 Justifier la valeur du pH_E en indiquant la nature des espèces chimiques présentes dans le mélange réactionnel au point d'équivalence.

3.2 Pour chacune des propositions suivantes, choisir la réponse correcte. Justifier.

3.2.1 L'indicateur coloré convenable à ce dosage:

i- Hélianthine (3,2-4,4) ii- Bleu de Bromothymol BBT (6-7,6) iii- Phénolphtaléine (8,2-10)

3.2.2 Après l'addition de 11,7 mL de la solution de (Na⁺; HO⁻), le rapport $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ prend la valeur:

i) 1 ii) 0,5 iii) 2

3.3. Déterminer la concentration C de la solution (S).

3.4 Montrer que la concentration C₀ de solution (S₀) est égale à 1,17 mol.L⁻¹.

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

Exercice 3 (6 ½ 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 (Méthanol) = 32 g.mol ⁻¹
M (acide Benzoïque) = 122 g.mol ⁻¹	M (benzoate de méthyle) = 136 g.mol ⁻¹

Document-1

En grande quantité, l'acide sulfurique concentré joue le rôle d'un déshydratant.

Document-2

1. Étude des composés organiques de la réaction.

Le document-3 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 d'un échantillon du composé (A) avec la liqueur de Fehling et en présence d'un milieu basique va donner un précipité rouge brique. Identifier le composé (A).

2. Préparation et séparation de l'ester

On prépare le benzoate de méthyle en introduisant, dans un ballon, une masse $m=12,2$ g d'acide benzoïque, un volume $V=4$ 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 en utilisant une méthode convenable.

2.1 Indiquer le rôle du chauffage à reflux.

2.2 Pour chacune des affirmations suivantes, indiquer la vraie réponse. Justifier.

2.2.1. L'utilisation d'une faible quantité d'acide sulfurique concentré :

i-augmente la vitesse de la réaction ainsi que son rendement

ii-augmente seulement la vitesse de la réaction sans avoir un effet sur son rendement.

iii-augmente le rendement de la réaction sans changer sa vitesse

2.2.2 L'utilisation d'une grande quantité d'acide sulfurique concentré

i-diminue le rendement de la réaction

ii-n'a pas d'effet sur le rendement

iii-augmente le rendement.

3. Calcul du rendement de l'esterification

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

3.1 Vérifier si le mélange initial des réactifs est équimolaire.

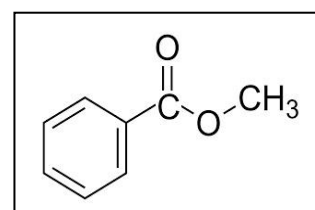
3.2 Montrer que le rendement de cette réaction est 60%.

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


Proposition (1) : Une partie d'ester obtenue est perdue pendant la procédure de séparation.

Proposition (2) : La température T du chauffage doit être plus grande que T .

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



Document-3

المادة: الكيمياء الشهادة: الثانوية العامة فرعاً: علوم الحياة / العلوم العامة نموذج رقم - ٢ - المدة : ساعتان	الهيئة الأكاديمية المشتركة قسم : العلوم	 المركز العلمي للبحوث والابتكار
---	--	---

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

Exercice I (7 points) Cinétique de la décomposition de l'eau oxygénée		
Partie de la question	Corrigé	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 initial de H ₂ O ₂ : n ₀ =C ₀ x V ₀ Aussi, n ₀ est placé dans le même volume final=100mL. A l'instant initial, la même concentration chez les 3 groupes est alors égale à 0,09 mol.L ⁻¹ .	1/4 x 2 =
1.3	A t=0, n(H ₂ O ₂) ₀ = C x V _{total} = C ₀ x 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, $\frac{n(\text{MnO}_4^-)}{2} \text{ ajouté par la burette} = \frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)}{5} \text{ présent dans le bécher}$ $[\text{MnO}_4^-] \times V_2/2 = [\text{H}_2\text{O}_2] \times V_0/5$ $[\text{H}_2\text{O}_2]_t = 5 \times V_2/2 \times 2 \cdot 10^{-2} / 10 \times 10^{-3} = 5V_2$	3/4
3.1	Tableau : a=5x5,9x10 ⁻³ =0,0295 mol.L ⁻¹ . b=0,09/5=0,018 L=18 mL	1/4 1/4
3.2	Courbe 1	1

3.3	$t_{1/2}$ 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 graphiquement à $t_{1/2} = 21$ minutes.	$\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$
3.4	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.	$\frac{1}{2}$
4.1	La courbe (3) est au dessous de la courbe (2), la vitesse de décomposition de H_2O_2 présentée par la courbe (3) est alors plus grande que celle de la courbe (2). Sachant que la réaction chez le groupe (C) est plus rapide. On attribue donc au groupe (C) la courbe (3). Par conséquent la courbe (2) correspond au groupe (B).	$\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$
4.2	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 terminée au bout d'une heure. Le volume du catalyseur requis = 2 mL.	$\frac{1}{2}$

Exercice 2 (6 ½ points) Vérification du degré d'acidité de vinaigre.		
Partie de la question	Corrigé	Note
1.1	L'équation-bilan de la réaction : $CH_3COOH + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + H_2O$	$\frac{1}{2}$
1.2	$K_R = K_a(\text{acide éthanique}) / K_a(H_2O/HO^-) = 10^{-4,8} / 10^{-14} = 10^{9,2} = 1,58 \cdot 10^9$	$\frac{1}{2}$
1.3	Autre que rapide et unique, cette réaction est totale car $K_R > 10^4$, donc elle peut être le support d'une réaction de dosage.	$\frac{1}{2}$
2.1	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	$\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$
2.2	L'ensemble 2 est le plus convenable Elle renferme une fiole jaugée de 100 mL pour préparer 100 mL de (S) ; -une pipette jaugée de 10 mL qui nous permet de prélever un volume de 10 mL.	$\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$
3.1	A l'équivalence, $pH_E = 8,4 > 7$, les espèces présentes dans le milieu sont l'ion Na^+	$\frac{1}{4}$

	qui est un ion spectateur, l'eau (neutre) et L'ion CH_3COO^- formé (base conjuguée) qui réagit avec l'eau selon l'équation de la réaction suivante : $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}^- + \text{CH}_3\text{COOH}$. Le milieu est alors basique.	1/2
3.2.1	Réponse correcte est (iii), Phénolphthaléine est l'indicateur convenable car le pH au point d'équivalence (8,4) se trouve dans la zone de virage de cet indicateur (8,2-10)	1/4 1/4
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, donc $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ restante dans le bécher = $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{formée}} = [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{initiale}} / 2$. d'où le rapport $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1$.	1/4 1/2
3.3	D'après la stœchiométrie de la réaction du dosage, à l'équivalence : on a $n(\text{OH}^-)_{\text{ajouté par la burette}} = n(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{présent dans le bécher}}$. $C_b V_{\text{bE}} = C V$, $C = C_b V_{\text{bE}} / V$, $C = 0,10 \times 23,4 / 20 = 0,117 \text{ mol.L}^{-1}$.	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 : $m_{\text{acide}} = 1,17 \times M_{\text{acide}} = 1,17 \times 60 = 70,2 \text{ g}$. 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 d'acide : $m_{\text{acide}} / m_{\text{totale}} \times 100 = 70,2 / 1020 \times 100 = 6,88\%$. Le degré d'acidité du vinaigre est alors $6,88^{\circ}$. La valeur trouvée est en accord avec l'indication de l'étiquette.	1/4 1/4 1/4 1/4

Exercice 3 (6 1/2 points) Synthèse du benzoate de méthyle		
Partie de la question	Corrigé	Note
1.1	La formule semi-développée de l'acide benzoïque : $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$	1/2
1.2	Le composé A est un aldéhyde car il s'oxyde avec la liqueur de Fehling en donnant un précipité rouge brique. Sa formule semi-développée : $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO}$ C'est un benzaldéhyde.	1/4 1/4 1/4
2.1	-Le chauffage à reflux permet de travailler à température élevée. Ceci accélère la réaction car 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.	1/4 1/4
2.2.1	La réponse correcte est ii 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 1/2
2.2.2	La réponse correcte est iii 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.	1/4 1/2
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 : $m = \rho \times V = 800 \times 40 \times 10^{-3} = 3,2 \text{ g}$	1

	$n = m/M = 3,2/32 = 0,1 \text{ mol}$ On a alors un mélange équimolaire en acide et en alcool car $n_{\text{acide benzoïque}} = n_{\text{méthanol}} = 0,1 \text{ mole}$	
3.2	Si la réaction était totale, on aurait 0,1 mol d'ester formée. $n_E = 0,1 \text{ mol}$ (le mélange est stœchiométrique car $R_{\text{acide}} = R_{\text{méthanol}} = 0,1$). Sa masse théorique $m_E = n_E \times M_E = 0,1 \times 136 = 13,6 \text{ g}$. Le rendement = m_E (expérimentale) / m_E (théorique) $\times 100 = 8,10 / 13,6 \times 100 = 60\%$ N.B : le rendement de la réaction peut aussi être calculé à partir du nombre de mol.	1/4 1/2
	Proposition (1) : 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.	1/4 1/2
3.3	Proposition (2) : faux La température est un facteur cinétique mais elle n'agit pas sur l'équilibre de cette réaction d'esterification car elle est athermique. Donc, le rendement n'est pas affecté.	1/4 1/2