

الدورة العادية للعام ٢٠٠٨	امتحانات الشهادة الثانوية العامة فرع العلوم العامة	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 (6 points)**  
**Réaction d'estérification**

L'estérification est une réaction limitée, entre un acide carboxylique et un alcool, représentée par l'équation suivante :  $R - COOH + R' - OH \rightleftharpoons R - COOR' + H_2O$

**Donnée :**

	Formule	M (g.mol <sup>-1</sup> )	μ (g.mL <sup>-1</sup> )
Acide éthanoïque	CH <sub>3</sub> - COOH	60	1,05
Méthanol	CH <sub>3</sub> - OH	32	0,79

- L'acide sulfurique concentré est une substance déshydratante.

**1- Étude préliminaire**

Un mélange d'acide éthanoïque et de méthanol, chauffé en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, conduit à la formation d'un ester et de l'eau.

- 1.1- Écrire l'équation de cette réaction.
- 1.2- Pourquoi chauffe-t-on le mélange?
- 1.3- Si l'on chauffe un mélange d'acide éthanoïque et de méthanol en l'absence d'acide sulfurique, la réaction pourrait-elle avoir lieu? Justifier.
- 1.4- Préciser l'effet d'utiliser une quantité plus grande d'acide sulfurique concentré sur le résultat de cette réaction d'estérification.

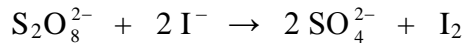
**2- Étude expérimentale**

Dans deux ballons A et B, on mélange du méthanol avec de l'acide éthanoïque :

- \* le ballon A contient un mélange de 20,25 mL de méthanol, 30 g d'acide.
  - \* le ballon B contient un mélange de 20,25 mL de méthanol, 60 g d'acide.
- Les deux ballons sont clos et chauffés, à la même température, jusqu'à l'obtention de l'équilibre.
- 2.1- Montrer que le mélange réactionnel dans le ballon A est équimolaire.
  - 2.2- Si la réaction est rendue totale, calculer le nombre de moles de l'ester formé dans chaque ballon.
  - 2.3- Un dosage acido-basique a permis de déterminer la quantité d'acide éthanoïque restant dans chaque ballon : dans le ballon A, il reste 0,17 mol et dans le ballon B, 0,58 mol.
    - 2.3.1- Déterminer la composition en moles du mélange à l'équilibre dans chaque ballon.
    - 2.3.2- Préciser si la limite d'estérification aurait changé en ajoutant, au départ, quelques gouttes d'acide sulfurique dans chaque ballon.

**Deuxième question (7 points)**  
**Cinétique à température constante**

Les ions iodure réagissent avec les ions peroxydisulfate selon l'équation suivante :



L'objectif de cet exercice est d'étudier la cinétique de cette réaction, en absence et en présence des ions fer II, à une température constante.

**Donnée** :  $M(\text{KI}) = 166 \text{ g.mol}^{-1}$ .

**1- Préparation des solutions**

Matériel et réactifs disponibles

- Balance de précision
  - Ballons de 100 et 500 mL
  - Erlenmeyers de 50 mL, 100 mL et 200 mL
  - Fioles jaugées de 50 mL, 100 mL et 200 mL
  - pipettes jaugées de 5 mL, 10 mL et 20 mL
  - Poire aspirante
  - Spatule
  - Verre de montre
  - Iodure de potassium solide KI
  - Solution  $S_0$  de  $2 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$
  - Eau distillée
- 1.1- Choisir, de la liste ci-dessus, le matériel indispensable pour préparer 200 mL d'une solution  $S_1$  d'iodure de potassium de concentration  $C_1 = 0,8 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- 1.2- Décrire brièvement le mode à suivre pour préparer, à partir de la solution  $S_0$ , 200 mL d'une solution  $S_2$  de concentration  $C_2 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  de peroxydisulfate de sodium.

**2- Étude cinétique**

On prépare un système réactionnel constitué d'un volume  $V_1 = 100 \text{ mL}$  de  $S_1$  et d'un volume  $V_2 = 100 \text{ mL}$  de  $S_2$ . On maintient ce système à une température constante  $T$ . On dose des prélèvements du mélange réactionnel, pour déterminer la concentration du diiode formé. On recommence, à la même température  $T$ , la même expérience (système réactionnel identique au précédent) en présence de quelques gouttes d'une solution de sulfate de fer II. Les résultats des deux expériences sont donnés dans le tableau suivant :

t (min)	0	2,5	5	10	15	20	30
$[\text{I}_2] (10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$ sans $\text{Fe}^{2+}$	0	9,5	17,2	29,6	38,7	45,7	55,8
$[\text{I}_2] (10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$ avec $\text{Fe}^{2+}$	0	15,0	27,0	46,5	61,0	72,7	91,2

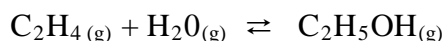
- 2.1- On ajoute immédiatement de l'eau glacée à chaque prélèvement avant le dosage. Préciser le but de cet ajout.
- 2.2- Tracer sur un même graphe la courbe  $[\text{I}_2] = f(t)$  de l'expérience sans  $\text{Fe}^{2+}$  et la courbe  $[\text{I}_2] = g(t)$  de l'expérience avec  $\text{Fe}^{2+}$ . Prendre les échelles suivantes : 1 cm pour 2 min en abscisses et 1 cm pour  $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  en ordonnées.
- 2.3- Déterminer le réactif limitant dans le système réactionnel. Déduire la concentration  $[\text{I}_2]$  à  $t = \infty$
- 2.4- Déterminer le temps de demi-réaction dans les deux expériences. Conclure quant au rôle des ions  $\text{Fe}^{2+}$ .
- 2.5- Déterminer la vitesse instantanée d'apparition de  $\text{I}_2$  à l'instant  $t = 20 \text{ min}$  dans les deux expériences. Le résultat obtenu est-il compatible avec la conclusion de la partie 2.4 ?

### Troisième question (7 points) L'éthanol

L'éthanol est un composé chimique d'une grande importance industrielle et commerciale. Il est utilisé dans des réactions chimiques très variées et aussi, comme intermédiaire dans la synthèse de nombreux composés chimiques.

#### 1- Préparation industrielle de l'éthanol

On introduit dans une unité industrielle, maintenue à une température de 300°C et sous une pression  $P = 70$  atm, un mélange gazeux de composition molaire de 40 % d'éthène et de 60 % de vapeur d'eau. Il s'établit un équilibre chimique selon l'équation suivante :



La constante  $K_p$  de cet équilibre est égale à  $1,54 \cdot 10^{-3}$  à 300°C.

1.1- Copier et compléter le tableau suivant en fonction de  $n$  et  $\alpha$  ; où  $\alpha$  est le coefficient de transformation de l'éthène en éthanol.

	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
État initial (mol)	2 n	3 n	
État d'équilibre (mol)			

1.2- Montrer que l'expression de la constante  $K_p$  de cet équilibre, en fonction de  $\alpha$  et  $P$  est la

suivante : 
$$K_p = \frac{\alpha(5-2\alpha)}{(1-\alpha)(3-2\alpha)} \times \frac{1}{P}$$

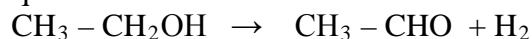
1.3- La résolution mathématique de l'équation du second degré trouvée dans la question précédente donne les deux valeurs suivantes de  $\alpha$  : 0,06 et 2,44 ; déduire le pourcentage de transformation de l'éthène en éthanol à 300°C.

1.4- Préciser l'effet de l'augmentation de la température sur ce pourcentage de transformation, sachant que cette réaction de synthèse de l'éthanol est exothermique.

#### 2- Principales utilisations de l'éthanol

L'éthanol est utilisé dans la préparation de plusieurs composés organiques tels que : éthanal, éthanoate d'éthyle...

2.1- En présence du cuivre et en absence de l'air, l'oxydation de l'éthanol, à 300°C, en éthanal est symbolisée par l'équation :



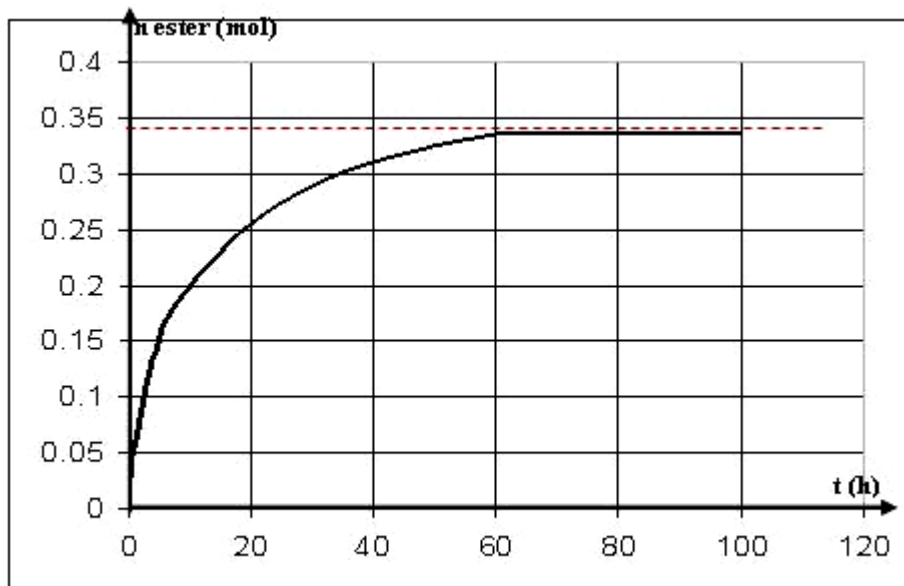
2.1.1- Pourquoi cette oxydation est qualifiée de ménagée?

2.1.2- Écrire l'équation de la réaction d'oxydation ménagée de l'éthanol en éthanal en présence de l'air.

2.2- Au laboratoire, on chauffe un mélange de 0,5 mol d'acide éthanoïque et 0,5 mol d'éthanol, en présence d'acide sulfurique concentré.

2.2.1- Écrire l'équation de cette réaction.

2.2.2- L'étude de la variation de la quantité de matière de l'ester formé en fonction du temps donne le résultat suivant :



Tirer de cette expérience deux caractéristiques de cette réaction.

2.2.3- Calculer le rendement de cette réaction.

2.2.4- Étudier l'effet de la réalisation de chacune de ces propositions sur le rendement de cette réaction :

- on élimine l'eau du milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation.
- on utilise un mélange initial de 5 mol d'acide éthanoïque et 5 mol d'éthanol dans les mêmes conditions expérimentales.

الدورة العادية للعام ٢٠٠٨	امتحانات الشهادة الثانوية العامة الفرع : علوم عامة	وزارة التربية والتعليم العالي المديرية العامة للتربية دائرة الامتحانات
الاسم: الرقم:	مسابقة في مادة الكيمياء المدة ساعتان	مشروع معيار التصحيح

### Barème de chimie

#### Premier exercice (6 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note															
1.1	L'équation de la réaction est : $\text{CH}_3 - \text{COOH} + \text{CH}_3 - \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.5															
1.2	On chauffe pour augmenter la vitesse de la réaction.	0.25															
1.3	Si l'on chauffe un mélange d'acide éthanóique et de méthanol en absence de l'acide sulfurique, la réaction aurait lieu. En effet, l'acide sulfurique est un catalyseur qui fait augmenter la vitesse d'une réaction possible. Mais il ne peut pas rendre possible une réaction qui ne l'est pas.	0.5															
1.4	L'acide sulfurique est une substance desséchante, il élimine l'eau, qui est l'un des produits, ce qui fait déplacer la réaction dans le sens de formation de l'ester (principe de Le Chatelier : un système en équilibre, subit une modification, s'oppose, si c'est possible, en partie à cette modification). Ainsi, le rendement de l'esterification augmente.	0.75															
2.1	Le nombre de moles du méthanol est $n_{\text{alcool}} = \frac{m(\text{alcool})}{M(\text{alcool})} = \frac{\mu \times V}{M} = \frac{0,78 \times 20,25}{32} = 0,5 \text{ mol.}$ $n_{\text{acide}} = \frac{m(\text{acide})}{M(\text{acide})} = \frac{30}{60} = 0,5 \text{ mol.}$ Les deux nombres sont égaux, le mélange est équimolaire.	1															
2.2	Si la réaction est totale : Dans le ballon A, $n(\text{ester}) = n = 0,5 \text{ mol.}$ Dans le ballon B, l'alcool est le réactif limitant (0,5 mol et 1 mol), $n(\text{ester}) = n = 0,5 \text{ mol.}$	0.75															
2.3.1	$n(\text{ester}) \text{ formé} = n(\text{eau}) \text{ formé} = n(\text{acide}) \text{ réagissant} = n - n \text{ restant.}$ $n(\text{alcool}) \text{ restant} = n - n(\text{acide}) \text{ réagissant.}$ <table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <thead> <tr> <th></th> <th>Alcool</th> <th>Acide</th> <th>Ester</th> <th>Eau</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Ballon A</td> <td>0,17</td> <td>0,17</td> <td>0,33</td> <td>0,33</td> </tr> <tr> <td>Ballon B</td> <td>0,08</td> <td>0,58</td> <td>0,42</td> <td>0,42</td> </tr> </tbody> </table>		Alcool	Acide	Ester	Eau	Ballon A	0,17	0,17	0,33	0,33	Ballon B	0,08	0,58	0,42	0,42	1.75
	Alcool	Acide	Ester	Eau													
Ballon A	0,17	0,17	0,33	0,33													
Ballon B	0,08	0,58	0,42	0,42													
2.3.2	En ajoutant, au départ, quelques gouttes d'acide sulfurique, la limite de la réaction ne varie pas; on l'atteint pendant un temps plus court car l'acide sulfurique est un catalyseur.	0.5															

#### Deuxième exercice (7 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	La masse de KI nécessaire pour préparer 200 mL de la solution $S_1$ est : $m = n(\text{KI}) \times M(\text{KI}) = C_1 \times V \times M(\text{KI}) = 0,8 \times 200 \times 10^{-3} \times 166 = 26,56 \text{ g.}$ Le matériel pour préparer $S_1$ comporte la <b>balance de précision</b> , la spatule et le verre de montre pour peser 26,56 g de KI solide et une <b>fiolle jaugée</b>	0.75

	<b>de 200 mL</b> pour mesurer le volume de $S_1$ .	
<b>1.2</b>	<p>Par dilution n soluté ne varie pas : <math>n = C \times V = C_2 \times V'</math>. Ainsi, pour préparer 200 mL de <math>S_2</math> à partir de <math>S_0</math> il faut prélever :</p> $V = \frac{C_2 \times V'}{C} = \frac{0,2 \times 200}{2} = 20 \text{ mL.}$ <p>À l'aide d'une <b>pipette de 20 mL</b> munie d'une poire aspirante, on prélève 20 mL de <math>S_0</math> de <math>2 \text{ mol.L}^{-1}</math>, on les verse dans une <b>fiolle de 200 mL</b>, on remplit la fiolle, jusqu'au trait de jauge, avec de l'eau distillée, on la bouche et on la secoue plusieurs fois pour homogénéiser.</p>	<b>0.75</b>
<b>2.1</b>	L'ajout immédiat de l'eau glacée fait diminuer la concentration des réactifs et abaisser la température. La concentration des réactifs et la température sont deux facteurs cinétiques. Cet ajout conduit à bloquer la réaction.	<b>0.75</b>
<b>2.2</b>	<p>Les deux courbes sont :</p>	<b>1.25</b>
<b>2.3</b>	<p>Réactif limitant :</p> $R(I^-) = \frac{0,8 \times 100 \times 10^{-3}}{2} = 0,04 > R(S_2O_8^{2-}) = \frac{0,2 \times 100 \times 10^{-3}}{1} = 0,02.$ <p><math>S_2O_8^{2-}</math> est donc le réactif limitant.</p> <p>D'après les coefficients stœchiométriques de l'équation, on tire à volume constant :</p> $[S_2O_8^{2-}]_0 = [I_2]_\infty = \frac{0,02}{200 \times 10^{-3}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}.$	<b>1</b>
<b>2.4</b>	<p>Le temps de demi-réaction est le temps nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant, soit le temps nécessaire pour former la moitié de <math>[I_2]_\infty</math>.</p> $[I_2]_{t_{1/2}} = \frac{0,1}{2} = 50,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$ <p>Cette concentration correspond aux :  <math>t_{1/2}</math> (sans <math>Fe^{2+}</math>) = 24 min et <math>t_{1/2}</math> (avec <math>Fe^{2+}</math>) = 11 min.</p> <p>On peut conclure que la présence des ions <math>Fe^{2+}</math> fait augmenter, à une température donnée, la vitesse de la réaction, c'est un catalyseur.</p>	<b>1</b>
<b>2.5</b>	La vitesse instantanée $v_{t=20 \text{ min}}$ est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe $[I_2] = f(t)$ et à celui de la tangente à la courbe $[I_2] = g(t)$ aux points d'abscisse $t = 20$ .	<b>1.5</b>

<p>Sans <math>\text{Fe}^{2+}</math>, <math>v_{20} = \frac{(45,7 - 24) \times 10^{-3}}{20} \approx 1,09 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}</math>.</p> <p>Avec <math>\text{Fe}^{2+}</math>, <math>v_0 = \frac{(72,7 - 33) \times 10^{-3}}{20} \approx 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}</math>.</p> <p>La comparaison des deux valeurs montre que le résultat obtenu est en accord avec la conclusion de la partie 2.4.</p>	
---	--

### Troisième exercice (7 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note												
1.1	<p>D'après la valeur de <math>\alpha</math> qui est égale à <math>\frac{n(\text{C}_2\text{H}_4)_{\text{transformé}}}{n(\text{C}_2\text{H}_4)_{\text{initial}}}</math>, on déduit que</p> <p><math>n(\text{C}_2\text{H}_4)_{\text{transformé}} = 2n.\alpha</math></p> <p>Et d'après l'équation de la réaction, on peut écrire :</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td></td> <td><math>\text{C}_2\text{H}_4</math></td> <td><math>\text{H}_2\text{O}</math></td> <td><math>\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}</math></td> </tr> <tr> <td>État initial (en mol)</td> <td><math>2n</math></td> <td><math>3n</math></td> <td><math>0</math></td> </tr> <tr> <td>État d'équilibre (en mol)</td> <td><math>2n - 2n\alpha</math></td> <td><math>3n - 2n\alpha</math></td> <td><math>2n\alpha</math></td> </tr> </table>		$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	État initial (en mol)	$2n$	$3n$	$0$	État d'équilibre (en mol)	$2n - 2n\alpha$	$3n - 2n\alpha$	$2n\alpha$	1.75
	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$											
État initial (en mol)	$2n$	$3n$	$0$											
État d'équilibre (en mol)	$2n - 2n\alpha$	$3n - 2n\alpha$	$2n\alpha$											
1.2	$K_p = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\frac{2n\alpha}{n(5-2\alpha)} \times P}{\frac{2n(1-\alpha)}{n(5-2\alpha)} \times P \cdot \frac{n(3-2\alpha)}{n(5-2\alpha)} \times P} = \frac{\alpha(5-2\alpha)}{(1-\alpha)(3-2\alpha)} \times \frac{1}{P}$ <p>Avec <math>n(5-2\alpha) = n(\text{mélange gazeux})</math> obtenu à l'équilibre.</p>	0.5												
1.3	<p>La valeur de <math>\alpha</math> ne dépasse pas la valeur de 1 ; d'après les deux valeurs données, on choisit <math>\alpha = 0,06</math>. Le pourcentage de transformation est égal à 6 %.</p>	0.5												
1.4	<p>D'après le principe de Le Chatelier, l'augmentation de la température favorise la réaction endothermique, c'est la réaction de déshydratation de l'éthanol. Donc le pourcentage de transformation de l'éthène diminue.</p>	0.5												
2.1.1	<p>L'oxydation est dite ménagée car la chaîne carbonée de l'alcool est conservée et le carbone fonctionnel subit seul l'oxydation.</p>	0.5												
2.1.2	<p>L'équation de cette réaction est :</p> $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$	0.5												
2.2.1	<p>L'équation de cette réaction est:</p> $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3 - \text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.5												
2.2.2	<p>D'après le graphe, on déduit que :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Après 60 min, la quantité de l'ester formé ne varie pas et est égale à 0,33 mol inférieure à la quantité maximale attendue : donc cette réaction est lente et limitée.</li> </ul>	0.75												

<p><b>2.2.3</b></p>	<p>Rendement de cette réaction :</p> $R = \frac{n(\text{ester})_{\text{équilibre}}}{n(\text{ester})_{\text{maximal attendu}}} \times 100 = \frac{0,33}{0,50} \times 100 = 66 \%$	<p><b>0.5</b></p>
<p><b>2.2.4</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Si l'on élimine l'eau au fur et à mesure de sa formation : L'équilibre se déplace dans le sens de formation de l'ester et l'eau et le rendement de la réaction augmente.</li> <li>- Si le mélange reste équimolaire dans les mêmes conditions expérimentales, n(ester) formé à l'équilibre augmente et n(ester) max. attendu augmente mais le rapport de ces deux quantités ne change pas ; donc le rendement de la réaction ne change pas.</li> </ul>	<p><b>1</b></p>