

الدورة العادية للعام 2008	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 :

$$R - \text{COOH} + R' - \text{OH} \rightleftharpoons R - \text{COOR}' + \text{H}_2\text{O}$$

**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.

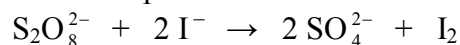
2.3- Un dosage acido-basique a permis de déterminer la quantité d'acide éthanoïque restant dans chaque ballon : dans le ballon A, il reste 0,17 mol et dans le ballon B, 0,58 mol.

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 peroxodisulfate 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

- |                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>- Balance de précision</li> <li>- Ballons de 100 et 500 mL</li> <li>- Erlenmeyers de 50 mL, 100 mL et 200 mL</li> <li>- Fioles jaugées de 50 mL, 100 mL et 200 mL</li> <li>- pipettes jaugées de 5 mL, 10 mL et 20 mL</li> <li>- Poire aspirante</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Spatule</li> <li>- Verre de montre</li> <li>- Iodure de potassium solide KI</li> <li>- Solution <math>\text{S}_0</math> de <math>2 \text{ mol.L}^{-1}</math> de <math>\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8</math></li> <li>- Eau distillée</li> </ul> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
- 1.1- Choisir, de la liste ci-dessus, le matériel indispensable pour préparer 200 mL d'une solution  $\text{S}_1$  d'iodure de potassium de concentration  $\text{C}_1 = 0,8 \text{ mol.L}^{-1}$ .
  - 1.2- Décrire brièvement le mode à suivre pour préparer, à partir de la solution  $\text{S}_0$ , 200 mL d'une solution  $\text{S}_2$  de concentration  $\text{C}_2 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  de peroxodisulfate de sodium.

### 2- Étude cinétique

On prépare un système réactionnel constitué d'un volume  $\text{V}_1 = 100 \text{ mL}$  de  $\text{S}_1$  et d'un volume  $\text{V}_2 = 100 \text{ mL}$  de  $\text{S}_2$ . On maintient ce système à une température constante  $\text{T}$ . On dose des prélèvements du mélange réactionnel, pour déterminer la concentration du diiode formé. On recommence, à la même température  $\text{T}$ , 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 ?

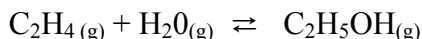
### Troisième question (7 points)

#### 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  $P = 70 \text{ atm}$ , 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 : 
$$K_p = \frac{\alpha(5 - 2\alpha)}{(1 - \alpha)(3 - 2\alpha)} \times \frac{1}{P}$$

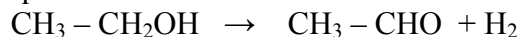
1.3- La résolution mathématique de l'équation du second degré trouvée dans la question précédente donne les deux valeurs suivantes de  $\alpha$  : 0,06 et 2,44 ; déduire le pourcentage de transformation de l'éthène en éthanol à 300°C.

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 :



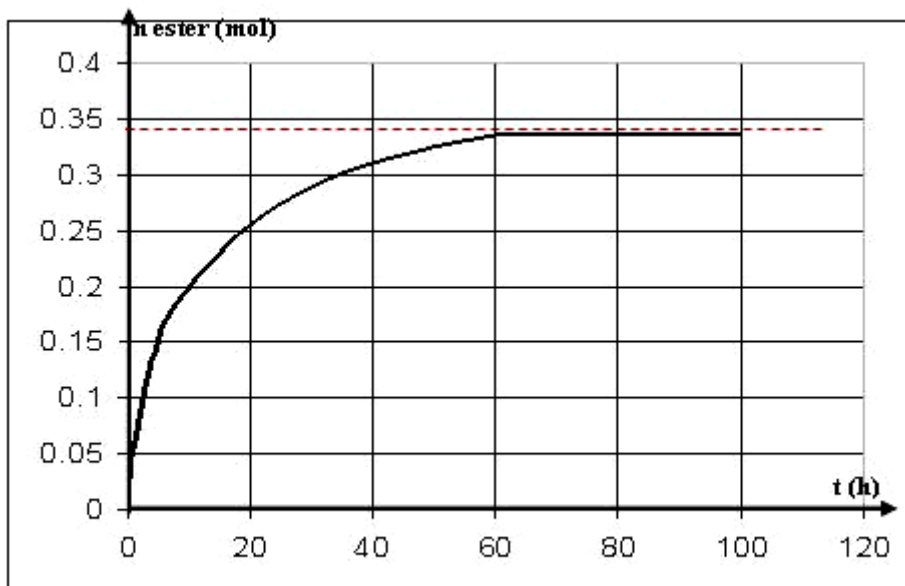
2.1.1- Pourquoi cette oxydation est qualifiée de ménagée?

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 éthanóïque et 5 mol d'éthanol dans les mêmes conditions expérimentales.