الاسم:	مسابقة في مادة الكيمياء	
الرقم:	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 (7 points) Décomposition de l'eau oxygénée

L'eau oxygénée commerciale est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène. Elle est utilisée pour l'entretien des lentilles de contact, comme désinfectant,...

Le peroxyde d'hydrogène se décompose, à  $25^{\circ}$  C, suivant une réaction très lente et totale dont l'équation est la suivante :  $2 \text{ H}_2\text{O}_{2(aq)} \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}_{(l)} + \text{O}_{2(g)}$ 

On suppose que le gaz dioxygène est insoluble dans l'eau dans ces conditions.

### 1- Catalyse de cette réaction

Cette réaction de décomposition peut être accélérée en utilisant comme catalyseur soit un fil de platine, soit une solution de chlorure de fer (III), (Fe<sup>3+</sup> + 3 Cl<sup>-</sup>).

- 1.1- Nommer le type de la catalyse réalisée en présence d'un fil de platine.
- 1.2- Le mécanisme de cette catalyse comporte trois étapes : adsorption, réaction et désorption.
  - 1.2.1- Associer, à chaque étape, l'une des propositions suivantes :
    - Les réactifs se transforment en produits.
    - Les produits quittent la surface du catalyseur.
    - Les réactifs se fixent sur la surface du catalyseur.
  - 1.2.2- Déduire l'importance de la surface de contact entre réactif et catalyseur.
- 1.3- On considère un bécher contenant une solution aqueuse d'eau oxygénée en présence du chlorure de fer (III). Indiquer les espèces chimiques présentes dans la solution obtenue à la fin de la réaction de décomposition.

## 2- Cinétique de la réaction de décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

On dispose de neuf béchers contenant chacun un volume  $V_0 = 20,0$  mL d'une solution d'eau oxygénée de concentration  $C_0$ , en présence de quelques gouttes de la solution de chlorure de fer (III).

On dose le peroxyde d'hydrogène restant, dans chacun de ces béchers à des dates différentes, par une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration  $C = 2.0 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>.

L'équation de la réaction de dosage est :

$$2 \text{ MnO}_{4}^{-} + 5 \text{ H}_{2}\text{O}_{2} + 6 \text{ H}^{+} \rightarrow 2 \text{ Mn}^{2+} + 5 \text{ O}_{2} + 8 \text{ H}_{2}\text{O}$$

On détermine le volume de la solution de permanganate ajouté dans chaque bécher pour atteindre l'équivalence. On en déduit la concentration de  $H_2O_2$ , restant dans  $V_0$ , à l'instant t. Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

t (min)	0	3	6	9	15	21	27	33	39
$[H_2O_2]$ $(10^{-2} \text{ mol.L}^{-1})$	-	4,2	3,5	2,9	2,0	1,4	1,0	0,70	0,50

- 2.1- Choisir, de la liste suivante, le matériel nécessaire pour réaliser ce dosage : pH-mètre et son électrode, support universel, agitateur magnétique et son barreau, éprouvette graduée de 100 mL, fiole jaugée de 100 mL et burette graduée de 50 mL.
- 2.2- Avant de commencer le dosage, on verse de l'eau glacée dans chaque bécher.
  - 2.2.1- Indiquer les deux facteurs cinétiques mis en jeu dans cette opération.
  - 2.2.2- Préciser l'effet de chacun de ces deux facteurs sur la cinétique de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée.
- 2.3- Montrer que la concentration initiale de la solution d'eau oxygénée est  $C_o = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , sachant que le volume de la solution de permanganate ajouté pour atteindre l'équivalence à t = 0 est  $V_E = 20$  mL.
- 2.4- Tracer la courbe représentant la variation de la concentration de  $H_2O_2$  en fonction du temps :  $[H_2O_2] = f(t)$ , dans l'intervalle de temps [0 39 min]

Prendre les échelles suivantes : 1cm pour 3 min en abscisses,

1 cm pour 5,0.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> en ordonnées.

2.5- Déterminer la vitesse de disparition de  $H_2O_2$  à l'instant t=18 min. Déduire la vitesse de la réaction à cet instant.

# **Deuxième exercice (6 points) Acides α-aminés et peptides**

Les protéines et les peptides entrent dans la constitution des organismes vivants et participent à leur fonctionnement en intervenant dans un grand nombre de réactions biochimiques. Ce sont des macromolécules constituées par association d'acides α-aminés par liaison peptidique.

## Donnée :

- Masses molaires en g.mol<sup>-1</sup>: M(H) = 1; M(C) = 12; M(N) = 14; M(O) = 16.

# 1- Identification d'un acide α-aminé (A)

L'analyse faite sur un acide  $\alpha$  -aminé (A) montre que:

- Sa molécule contient un seul atome d'azote.
- Les pourcentages massiques de ses éléments sont : % C = 40,45; % H = 7,87; % N = 15,72 et % O = 35,96.
- 1.1- Montrer que la formule moléculaire de l'acide (A) est C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>.
- 1.2- Écrire sa formule semi-développée et donner son nom systématique.
- 1.3- Représenter, d'après Cram, les deux énantiomères de l'acide (A).

## 2- Formation d'un dipeptide

On prépare un dipeptide (D) par une réaction de condensation entre une molécule de l'acide (A) et une molécule d'un acide  $\alpha$ -aminé (B) de formule :  $H_2N-CH-COOH$ 

R

où R est un groupe alkyle.

- 2.1- Montrer que la formule brute de R est C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> sachant que la masse molaire du dipeptide formé est égale à 202 g.mol<sup>-1</sup>.
- 2.2- Écrire la formule semi-développée de l'acide (B) sachant que sa molécule contient deux atomes de carbone asymétriques. Donner son nom systématique.
- 2.3- Écrire les deux formules semi-développées possibles de (D).

## 3- Acides α-aminés formant le glutathion

Le glutathion est un tripeptide jouant le rôle de régulateur des réactions d'oxydoréduction dans la cellule animale. Sa formule semi-développée est :

- 3.1- Donner le nombre des liaisons peptidiques dans une molécule de glutathion.
- 3.2- Écrire la formule semi-développée d'un acide provenant de l'hydrolyse de ce tripeptide.

# Troisième exercice (7 points) Etude d'un produit ménager

Les indications d'une étiquette du flacon d'un produit ménager ne sont plus lisibles.

Ce produit est l'une des trois solutions aqueuses suivantes: d'hydroxyde de sodium, d'ammoniac ou d'acide acétique.

Dans cet exercice, on veut identifier le soluté de ce produit ménager et déterminer, par suivi pH-métrique, sa concentration.

#### Données:

- L'étude est réalisée à 25°C.
- L'ammoniac est une base faible.

Couple acide/ base	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> / H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> COOH/ CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> / NH <sub>3</sub>	$H_2O/HO^-$
pKa	0,0	4,8	9,2	14,0

### 1- Identification du soluté du produit ménager

La mesure du pH de ce produit donne un pH = 10,6.

- 1.1- Tirer, à partir de cette mesure, la conclusion concernant l'identification du soluté de ce produit ménager.
- 1.2- On dilue dix fois un échantillon de ce produit, on obtient une solution dont la mesure de son pH donne pH' = 10,1. Déduire que ce soluté est l'ammoniac.
- 1.3- Ecrire l'équation de la réaction entre l'ammoniac et l'eau.

#### 2- Dosage du produit ménager

Dans un bécher de 250 mL, on verse un volume  $V_b = 10,0$  mL du produit ménager et on y ajoute de l'eau distillée pour bien immerger l'électrode du pH-mètre.

On réalise un dosage par suivi pH-métrique en ajoutant progressivement, dans le bécher, une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a = 0.010 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Le volume d'acide ajouté pour atteindre l'équivalence est  $V_{aE} = 12,7$  mL.

- 2.1- Écrire l'équation de la réaction de ce dosage.
- 2.2- Justifier l'utilisation de cette réaction rapide comme réaction de dosage.
- 2.3- Déterminer la concentration en ammoniac, de ce produit ménager.
- 2.4- On propose, pour ce suivi pH-métrique et ses résultats, cinq affirmations.

Dans le cas où l'affirmation est vraie, la justifier.

Dans le cas où l'affirmation est fausse, préciser la bonne réponse.

- 2.4.1- La solution d'acide chlorhydrique est ajoutée progressivement à l'aide d'une éprouvette graduée de 25 mL.
- 2.4.2- Le pH de la solution dans le bécher, juste avant l'ajout de l'acide, est égal à 10,6.
- 2.4.3- Le milieu obtenu à l'équivalence est acide.
- 2.4.4- Le pH du mélange obtenu pour un grand ajout de la solution acide tend vers zéro.
- 2.4.5- Le p $K_a$  du couple  $NH_4^+/NH_3$  est donné par la relation suivante :

$$pK_a = pH - log \frac{V_{aE} - V_a}{V_a} \ ; \label{eq:pka}$$

où  $V_a$  est le volume de l'acide ajouté avant l'équivalence et pH est le pH du mélange obtenu lors de cet ajout.