

نموذج 2 2023	امتحانات الشهادة الثانوية العامة الفرع: علوم حياة	شاطر SHATER
مسابقة في مادة الكيمياء المدة: ساعة ونصف		

Cet examen est composé de trois exercices. L'utilisation d'une calculatrice non programmable est autorisée. Traiter les trois exercices suivants.

Exercice 1 (6 points)

Hydroxyde de potassium

On dispose au laboratoire, de deux flacons étiquetés comme indique le **document-1-**.

<p>Flacon 1</p> <p>Solution d'acide chlorhydrique (S_0)</p> <p>Pourcentage en masse de HCl en solution: 37%</p> <p>Masse volumique de la solution: $\rho = 1,18 \text{ g.mL}^{-1}$</p> <p>Masse molaire de HCl : $M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ g.mol}^{-1}$</p>	<p>Flacon 2</p> <p>Solution d'hydroxyde de potassium (base forte)</p> <p>$C_b = ?$</p>
Document-1-	

Le but de cet exercice est de préparer une solution (S) d'acide chlorhydrique et de déterminer la concentration de la solution d'hydroxyde de potassium.

Donnée : L'étude est réalisée à 25°C , où le produit ionique de l'eau $K_e = 1 \times 10^{-14}$.

1. Préparation de la solution d'acide chlorhydrique (S)

La solution d'acide chlorhydrique (S_0) contenue dans le flacon 1 est concentrée et corrosive. Pour cette raison, un volume V_0 mL de la solution (S_0) est prélevé et versé dans une fiole jaugée de 500 mL pour préparer une solution (S) d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) de concentration molaire $C_a \text{ mol.L}^{-1}$.

- 1.1. Montrer que la concentration C_0 de la solution (S_0) est égale à $11,96 \text{ mol.L}^{-1}$.
- 1.2. Le pH de la solution (S) est mesuré, le pH-mètre indique 1,15.
 - 1.2.1. Sachant que le HCl est un acide fort, calculer la concentration C_a de la solution (S).
 - 1.2.2. Écrire l'équation de la réaction de HCl avec l'eau.
- 1.3. Choisir du **Document-2-**, avec justification, la pipette la plus précise à utiliser pour prélever V_0 .

Pipette graduée de 5 mL ; Pipette jaugée de 5 mL ; Pipette graduée de 10 mL
Document-2-

2. Détermination de la concentration de la solution d'hydroxyde de potassium

Un volume $V_b = 10 \text{ mL}$ d'une solution d'hydroxyde de potassium ($\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$) est introduit dans un bécher, puis on ajoute de l'eau distillée pour immerger l'électrode combinée du pH-mètre. Un dosage pH-métrique est réalisé en ajoutant progressivement

une solution (S) d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_a = 7 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ dans le bécher.

Le volume de la solution acide ajouté pour atteindre l'équivalence est $V_{a,E} = 14,3 \text{ mL}$.

- 2.1. Écrire l'équation de la réaction du dosage.
- 2.2. En se référant aux espèces chimiques présentes à l'équivalence, justifier la neutralité de la solution.
- 2.3. Déterminer la concentration molaire de la solution d'hydroxyde de potassium C_b .
- 2.4. La solution (S) d'acide chlorhydrique est remplacée par une solution (S') d'un autre acide fort, l'acide nitrique, de concentration molaire $C'_a > C_a$.
Expliquer l'effet de ce remplacement sur le $\text{pH}_{\text{initial}}$ et sur le volume d'acide ajouté pour atteindre l'équivalence $V'_{a,E}$.

Exercice 2 (7 points)

Étude de la réaction d'estérification

Les esters ont une odeur agréable.

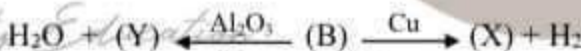
Le but de cet exercice est d'identifier un monoacide carboxylique saturé non cyclique (A), un monoalcool saturé non cyclique (B), et de préparer un ester (E).

1. Identification de l'acide (A) et de l'alcool (B)

- L'oxydation ménagée poussée de l'alcool (B) de formule moléculaire $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ par un excès d'une solution acidifiée de permanganate de potassium, donne un composé organique (C). Lorsque le composé (C) est dissout dans l'eau, on obtient une solution de pH nettement inférieur à 7.
- La déshydratation d'un monoacide carboxylique saturé non cyclique (A) produit un dérivé d'acide selon l'équation de la réaction suivante :



Document-1-



Document-2-

1.1. En se référant au Document-1- :

1.1.1. Identifier l'alcool (B).

1.1.2. Déterminer la formule moléculaire de (A).

1.2. Identifier (A) sachant que sa chaîne carbonée est ramifiée et que sa molécule est chirale.

1.3. Représenter, selon Cram, les deux énantiomères de (A).

1.4. En se référant au Document-2-, relever une caractéristique d'un catalyseur. Justifier

2. Étude de la réaction d'estérification

0,2 mole de (B) et 0,1 mole de (A) sont chauffés à reflux pendant un certain temps t_1 en présence d'acide sulfurique concentré comme catalyseur. La masse de l'ester formé à t_1 est égale à 12,21 g.

- La constante d'équilibre K_c de la réaction est 4,1.
- $M(\text{ester}) = 144 \text{ g.mol}^{-1}$.

Document-3-

- 2.1. Écrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de la réaction d'estérification. Donner le nom systématique de l'ester formé.
- 2.2. Montrer que l'équilibre est atteint à t_1 .
- 2.3. Dédire si la réaction s'arrête à t_1 .
- 2.4. Déterminer le pourcentage en rendement de la réaction à t_1 .
- 2.5. L'enseignant de la classe S3S prolonge la durée du chauffage de la réaction et propose à ses élèves la composition molaire du mélange donné dans le **Document-4-**, à un instant $t_2 > t_1$.

	$n(\text{acide})_{(\text{mol})}$	$n(\text{alcool})_{(\text{mol})}$	$n(\text{ester})_{(\text{mol})}$	$n(\text{eau})_{(\text{mol})}$
à t_2	0	0,1	0,1	0,1

Document-4-

Préciser si la proposition de l'enseignant est juste.

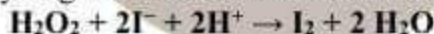
- 2.6. L'expérience est répétée avec une seule modification : sans ajout d'acide sulfurique concentré. Justifier la proposition correcte suivante :

À chaque instant avant l'équilibre, le rendement en pourcentage de la nouvelle expérience sera inférieur au rendement en pourcentage de l'expérience précédente.

Exercice 3 (7 points)

Oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène

L'oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est réalisée dans un milieu acide selon l'équation suivante de la réaction :



Le but de cet exercice est d'étudier la cinétique de la réaction à température constante T.

Une solution (S) est préparée en mélangeant :

- 20 mL d'une solution d'iodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}^-$) de concentration $C = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Un excès d'acide sulfurique ($2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$) pour maintenir un milieu acide.
- D'eau distillée pour avoir un volume $V = 250 \text{ mL}$.

Document-1

1. Étude préliminaire

À $t = 0$, $x \text{ mol}$ d'une solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est ajouté à la solution (S). Le volume total de la solution (S) est considéré constant tout au long de l'expérience,

$V_{\text{total}} = 250 \text{ mL}$.

À la fin de la réaction, le nombre de moles de diiode formé est $4,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

- 1.1. Indiquer, avec justification, si H^+ est considéré comme un catalyseur dans la réaction.
- 1.2. Préciser le réactif limitant.
- 1.3. Calculer la concentration initiale de I^- dans la solution (S) et la concentration du diiode à la fin de la réaction, en $mmol.L^{-1}$.

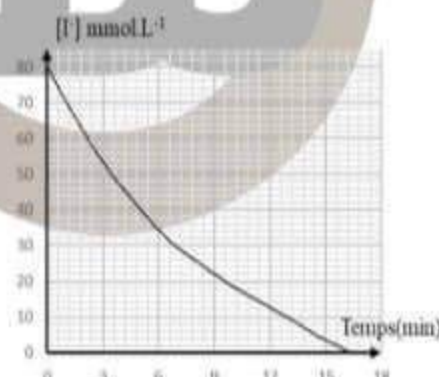
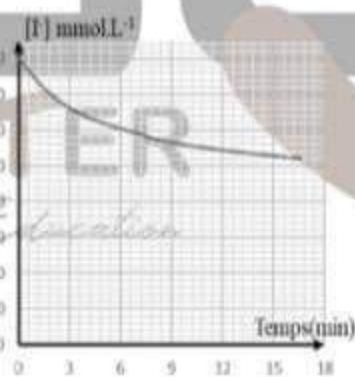
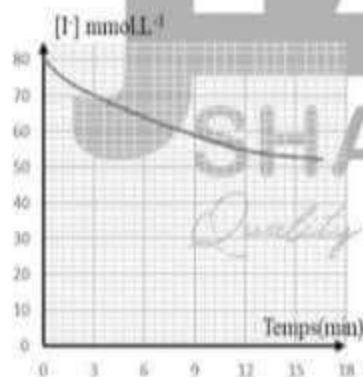
2. Étude cinétique

À différents instants, la concentration du diiode (I_2) formé à partir de la réaction est déterminée par une méthode appropriée. Les résultats sont groupés dans le tableau du **Document-2-**.

Temps (min)	2	4	6	7	8	10	12	14	16,6
$[I_2]$ ($mmol.L^{-1}$)	2,6	5,1	7	8	8,8	10,4	11,6	12,8	14

Document-2-

- 2.1. Tracer la courbe représentant la variation de la concentration de I_2 en fonction du temps, $[I_2] = f(t)$, dans l'intervalle de temps $[0 ; 16,6 \text{ min}]$.
Prendre les échelles suivantes : abscisse : 1cm pour 2 min ; ordonnée : 1cm pour 2 $mmol.L^{-1}$.
- 2.2. Déterminer le temps de demi-réaction ($t_{1/2}$).
- 2.3. Dédurre si le temps 16,6 min représente le temps de la fin de la réaction.
- 2.4. Préciser si les affirmations suivantes sont vraies ou fausses :
 - 2.4.1. Puisque la concentration du diiode augmente au cours du temps, alors la vitesse de sa formation augmente.
 - 2.4.2. La concentration des ions iodure à $t_{1/2}$ est $[I^-]_{1/2} = 62 \text{ mmol.L}^{-1}$.
- 2.5. Choisir, parmi les courbes du **Document-3-**, celle qui correspond à la variation de la concentration des ions iodure en fonction du temps dans cette étude. Justifier.



Document-3-

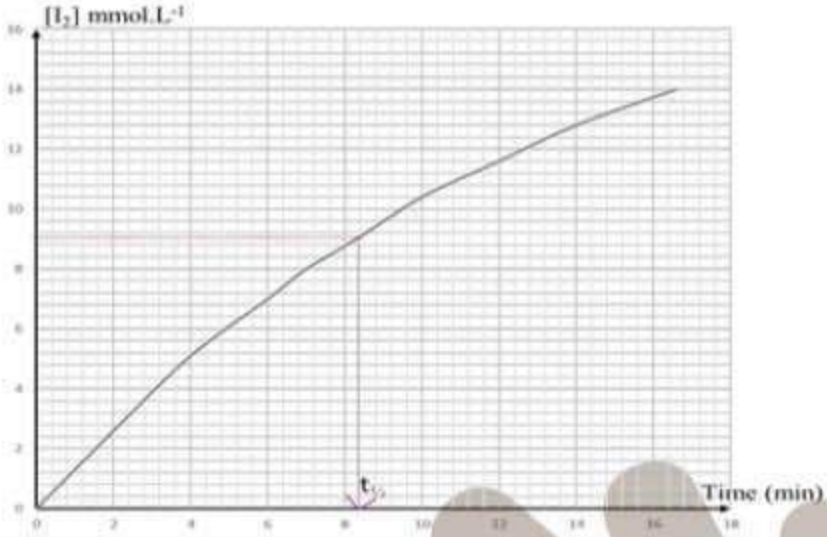
Exercice 1 (6 points) Hydroxyde de potassium		
Q	Réponses attendues	Note
1.1	$\% \text{ en masse} = \frac{\text{masse de (HCl)}}{\text{masse de la solution}} \times 100 = \frac{(n \times M) \text{ de HCl}}{(\rho \times V) \text{ solution}} \times 100 = \frac{C_0 \times M(\text{HCl})}{\rho(\text{solution})} \times 100 \Rightarrow$ $C_0 = \frac{\rho(\text{solution}) \times \% \text{ en masse}}{M(\text{HCl}) \times 100} = \frac{1180 \times 37}{36,5 \times 100} = 11,96 \text{ mol.L}^{-1}$	0,75
1.2.1	Puisque le HCl est un acide fort, alors $C_a = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1,15} = 7 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	0,5
1.2.2	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$	0,75
1.3	<p>La solution (S₀) est diluée. Pendant la dilution le nombre de moles du soluté apporté (HCl) est conservé. $n(\text{HCl})_{\text{dans la solution S}_0} = n(\text{HCl})_{\text{dans la solution S}}$ Alors $C_0 V_0 = C_a V$, avec $V = 500 \text{ mL}$ (volume de la fiole jaugée) $V_0 = \frac{C_a \times V}{C_0} = \frac{7 \times 10^{-2} \times 500 \times 10^{-3}}{11,96} = 2,9 \times 10^{-3} \text{ L} = 2,9 \text{ mL}$ Donc, la pipette la plus précise est la pipette graduée de 5 mL.</p>	0,75
2.1	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}$	0,75
2.2	À l'équivalence, les espèces présentes dans la solution sont : Cl^- , K^+ (ions indifférents) et H_2O (pH de l'eau à 25°C est 7). Alors $\text{pH}_E = 7$.	0,75
2.3	<p>À l'équivalence et selon le rapport stœchiométrique :</p> $n(\text{HO}^-)_{\text{(présent initialement dans le bécher)}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{(ajouté de la burette pour atteindre l'équivalence)}}$ $C_b V_b = C_a V_{a,E} \text{ avec } C_a = 7 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}, V_{a,E} = 14,3 \text{ mL et } V_b = 10 \text{ mL}$ <p>Alors $C_b = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$</p>	1
2.4	<ul style="list-style-type: none"> Pas d'effet sur $\text{pH}_{\text{initial}}$ puisque la concentration de la solution d'hydroxyde de potassium est la même. Puisque les deux acides sont forts ($C_a = [\text{H}_3\text{O}^+]$), alors comme si on disait que l'on remplace la solution (S) d'acide chlorhydrique de concentration C_a par une autre solution d'acide chlorhydrique de concentration C'_a : À l'équivalence et selon le rapport stœchiométrique : $n(\text{HO}^-)_{\text{(présent initialement dans le bécher)}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{(ajouté de la burette pour atteindre l'équivalence)}}$ $C_b V_b = C'_a V_{a,E}$ <p>$n(\text{HO}^-)$ est constant, alors $C_b V_b$ est constant ; mais C'_a augmente, alors $V_{a,E}$ diminue.</p> 	0,75

Exercice 2 (7 points) Étude de la réaction d'estérification		
Q	Réponses attendues	Note
1.1.1	<p>Puisque (C) a un pH plus petit que 7, alors c'est un acide carboxylique. Donc, (B) est un alcool primaire. (B) : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ propan-1-ol</p>	0,5

1.1.2	$2 C_nH_{2n}O_2 \rightarrow C_{10}H_{18}O_3 + H_2O$ <p>Selon la loi de conservation de la matière (atomes) : nombre d'atomes de carbone dans les réactifs = nombre d'atomes de carbone dans les produits $2 n = 10$ alors $n = 5$ Donc, la formule moléculaire de (A) est $C_5H_{10}O_2$.</p>	0,5																				
1.2	(A) est une molécule chirale, ce qui signifie qu'elle contient un atome de carbone asymétrique (atome de carbone attaché à quatre groupes d'atomes différents). $\begin{array}{c} CH_3-CH_2-CH-COOH \\ \\ CH_3 \end{array}$ <p>(A): acide 2-méthylbutanoïque</p>	0,75																				
1.3	<div><div>$\begin{array}{c} COOH \\ \\ C \\ / \quad \backslash \\ C_2H_5 \quad H \end{array}$</div><div>et</div><div>$\begin{array}{c} COOH \\ \\ C \\ / \quad \backslash \\ C_2H_5 \quad CH_3 \end{array}$</div></div>	0,5																				
1.4	Sélectivité. En partant du même réactif et en utilisant différents catalyseurs, on obtient différents produits.	0,5																				
2.1	$\begin{array}{c} CH_3-CH_2-CH-COOH \\ \\ CH_3 \end{array} + CH_3-CH_2-CH_2OH \rightleftharpoons \begin{array}{c} CH_3-CH_2-CH-COO-CH_2-CH_2-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array} + H_2O$ <p>Ester: 2-méthylbutanoate de propyle</p>	1																				
2.2	Calculons le quotient de la réaction Q : $Q = \frac{[ester][eau]}{[acide][alcool]} = \frac{\frac{n(ester)}{V} \times \frac{n(eau)}{V}}{\frac{n(acide)}{V} \times \frac{n(alcool)}{V}} = \frac{n(ester) \times n(eau)}{n(acide) \times n(alcool)}$ <p>avec $n(ester)_{formé \text{ à } t_1} = \frac{m(ester)}{M(ester)} = \frac{12,21}{144} = 0,0848 \text{ mol}$ Soit x le nombre de moles d'ester formé à t_1.</p> <table><tr><td></td><td>Acide</td><td>Alcool</td><td>Ester</td><td>Eau</td></tr><tr><td>État initial (t=0)</td><td>0,1</td><td>0,2</td><td>0</td><td>0</td></tr><tr><td>À t_1</td><td>$0,1 - x$</td><td>$0,2 - x$</td><td>x</td><td>x</td></tr><tr><td></td><td>0,0152</td><td>0,1152</td><td>0,0848</td><td>0,0848</td></tr></table> $Q = \frac{(0,0848)(0,0848)}{(0,0152)(0,1152)} = 4,1$ <p>Puisque $Q = K_C$, alors l'équilibre est atteint à t_1.</p>		Acide	Alcool	Ester	Eau	État initial (t=0)	0,1	0,2	0	0	À t_1	$0,1 - x$	$0,2 - x$	x	x		0,0152	0,1152	0,0848	0,0848	1,25
	Acide	Alcool	Ester	Eau																		
État initial (t=0)	0,1	0,2	0	0																		
À t_1	$0,1 - x$	$0,2 - x$	x	x																		
	0,0152	0,1152	0,0848	0,0848																		
2.3	Non, la réaction semble s'arrêter puisque les deux sens (direct et inverse) ont lieu à la même vitesse. Cet état d'équilibre est appelé équilibre dynamique.	0,25																				

2.4	<p>Percentage Yield = $\frac{n(\text{ester})_{\text{experimental}}}{n(\text{ester})_{\text{theoretical}}} \times 100$ with $n(\text{ester})_{\text{experimental}} = 0.0848 \text{ mol}$</p> <p>Assume that the reaction is complete:</p> <p>$R(\text{acid}) = \frac{n(\text{acid})_{\text{initial}}}{1} = \frac{0.1}{1} = 0.1$</p> <p>$R(\text{alcohol}) = \frac{n(\text{alcohol})_{\text{initial}}}{1} = \frac{0.2}{1} = 0.2$</p> <p>$R(\text{acid}) < R(\text{alcohol})$</p> <p>$\Rightarrow$ the mixture is not stoichiometric and acid is the limiting reactant.</p> <p>Acc to S.R : $\frac{n(\text{acid})_{\text{reacted}}}{1} = \frac{n(\text{ester})_{\text{formed}}}{1} \Rightarrow n(\text{ester})_{\text{theoretical}} = 0.1 \text{ mol}$</p> <p>Therefore % yield = $\frac{0.0848}{0.1} \times 100 = 84.8 \%$</p>	0.75
2.5	<p>At t_1 equilibrium is reached ,by extending the duration of heating, the reaction is still at equilibrium .Since the esterification reaction is limited (reversible), then none of the reactants disappears totally no matter how much we extend the duration of heating. Therefore the proposition of the teacher is not true.</p>	0.5
2.6	<p>A catalyst is a kinetic factor that increases the rate of the reaction. Without a catalyst, the rate of formation of ester decreases.</p> <p>At each instant t before equilibrium: $n(\text{ester})_{\text{formed without catalyst}} < n(\text{ester})_{\text{formed with catalyst}}$</p> <p>Then $n(\text{ester})_{\text{experimental}}$ decreases but $n(\text{ester})_{\text{theoretical}}$ remains the same since the initial reaction mixture is the same .</p> <p>Therefore at any time before equilibrium, the percentage yield of the new experiment will be less than the percentage yield of the previous experiment.</p>	0.5

Exercise 3 (7 points)		Oxidation of iodide ions by hydrogen peroxide
Q	Expected answers	Note
1.1	<p>H^+ ions are not considered as a catalyst since a catalyst must be regenerated at the end of the reaction. In the reaction, H^+ ions are involved as one of the reactants.</p>	0.5
1.2	<p>Initial number of moles of $\text{I}^- = (C \times V)_{\text{KI}} = 1 \times 20 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-2} \text{ mol}$</p> <p>$n(\text{I}_2)_{\text{at the end of the reaction}} = 4.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (given)</p> <p>According to stoichiometric ratio: $\frac{n(\text{I}^-)_{\text{reacted}}}{2} = \frac{n(\text{I}_2)_{\text{formed}}}{1}$</p> <p>then $n(\text{I}^-)_{\text{reacted}} = 2 \times 4.5 \times 10^{-3} = 0.9 \times 10^{-2} \text{ mol}$</p> <p>Since $n(\text{I}^-)_{\text{reacted}} < n(\text{I}^-)_{\text{initial}}$ then I^- is the reactant in excess .</p> <p>Therefore, H_2O_2 is the limiting reactant.</p>	1
1.3	<p>$[\text{I}^-]_0 = \frac{n(\text{I}^-)_{\text{initial}}}{V_{\text{total}}} = \frac{2 \times 10^{-2}}{0.25} = 8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = 80 \text{ mmol.L}^{-1}$</p> <p>$[\text{I}_2]_{\infty} = \frac{n(\text{I}_2)_{\infty}}{V_{\text{total}}} = \frac{4.5 \times 10^{-3}}{0.25} = 1.8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = 18 \text{ mmol.L}^{-1}$</p>	0.5

2.1		1
2.2	<p>Half-life time, $t_{1/2}$, is the time needed for half of the maximum amount of I_2 to be formed.</p> $[I_2]_{t_{1/2}} = \frac{[I_2]_{\infty}}{2} = \frac{18}{2} = 9 \text{ mmol.L}^{-1}$ <p>Graphically, it corresponds to $t_{1/2} \approx 8.3 \text{ min}$</p>	1
2.3	<p>t_{∞} should be greater than $2 \times t_{1/2}$ since the first half of the product I_2 is formed faster than the second half due to the decrease in the concentrations of the reactants H_2O_2 and I^- which are kinetic factors.</p> <p>$16.6 = 2 \times 8.3 = 2 \times t_{1/2}$ then the time 16.6 min does not represent the end of the reaction time.</p> <p>(Note: since the action verb is "deduce", then we cannot compare $[I_2]_{\infty}$ and $[I_2]_{16.6}$).</p>	0.75
2.4.1	<p>False.</p> <p>As the concentration of iodine increases with time, the rate of its formation decreases due to the decrease in the concentration of the reactants H_2O_2 and I^-.</p>	0.75
2.4.2	<p>True.</p> <p>According to the stoichiometric ratios: $\frac{n(I^-)_{\text{reacted}}}{2} = \frac{n(I_2)_{\text{formed}}}{1}$</p> $n(I^-)_{\text{remaining}} = n_0(I^-) - n(I^-)_{\text{reacted}}$ $n(I^-)_{\text{remaining}} = n_0(I^-) - 2n(I_2)_{\text{formed}}$ <p>Divide by the constant volume of the solution, then at any instant t : $[I^-]_t = [I^-]_0 - 2[I_2]_t$</p> <p>At $t_{1/2}$, the concentration of iodide ions is :</p> $[I^-]_{t_{1/2}} = [I^-]_0 - 2[I_2]_{t_{1/2}} = 80 - (2 \times 9) = 62 \text{ mmol.L}^{-1}$	1
2.5	<p>Curve a</p> <p>Since $[I^-]_0 = 80 \text{ mmol.L}^{-1}$</p> $[I^-]_{t_{1/2}} = 62 \text{ mmol.L}^{-1} \text{ for } t_{1/2} = 8.3 \text{ min}$ $[I^-]_{\text{at } t = 16.6 \text{ min}} = 80 - 2(14) = 52 \text{ mmol.L}^{-1}$	0.5