

الاسم:
الرقم:مسابقة في مادة الكيمياء
المدة: ساعة ونصف

Cette épreuve est constituée de trois exercices. Elle comporte trois pages numérotées de 1 à 3.

L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé.

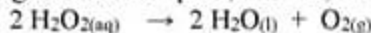
Traiter les trois exercices suivants:

Exercice 1 (6 points)

Décomposition de l'eau oxygénée

L'eau oxygénée est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de formule moléculaire H_2O_2 .

Le peroxyde d'hydrogène se décompose, à $25^\circ C$, suivant une réaction très lente et totale dont l'équation est la suivante :



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

1.1. Influence de la quantité de catalyseur

On confie à différents groupes d'élèves l'objectif suivant :

Effectuer la réaction avec différentes quantités de catalyseur, afin de déterminer la quantité convenable pour que la décomposition de l'eau oxygénée, tout en demeurant lente, soit pratiquement terminée en une heure.

On constitue 4 groupes d'élèves : A, B, C, D ; pour chacun la solution d'eau oxygénée, de concentration C, appelée solution mère est la même ; la solution catalytique est la même également.

Le procédé est le suivant :

- prélever $V_0 = 10$ mL d'eau oxygénée, et les introduire dans un bécher qu'on appellera le réacteur
- ajouter un volume V_1 d'eau
- à l'instant $t = 0$, ajouter un volume V_2 d'un catalyseur d'une solution de chlorure de fer (III), $(Fe^{3+} + 3 Cl^-)$ et déclencher le chronomètre simultanément.

	A	B	C	D
V_0 (mL)	10	10	10	10
V_1 (mL)	89	88	87	85
V_2 (mL)	1	2	3	5

Document-1

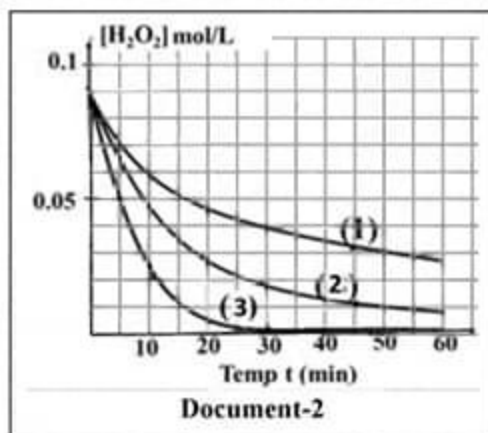
- 1.1. À différentes dates t imposées, les élèves prélèvent à la pipette 10,0 mL du mélange réactionnel, qu'ils placent dans un erlenmeyer contenant 50 mL d'eau distillée glacée.

1.1.1. Indiquer les deux facteurs cinétiques mis en jeu dans cette opération.

1.1.2. Préciser l'effet de chacun de ces deux facteurs sur la cinétique de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée.

- 1.2. Le Document-2 représente les courbes 1, 2 et 3 représentant respectivement la variation de la concentration d'eau oxygénée (H_2O_2) pour les groupes A, B et (D) dans l'intervalle de temps $[0 - 60 \text{ min}]$.

- 1.2.1. Préciser le facteur cinétique responsable de la différence entre les allures des trois courbes.



1.2.2. En partant des mélanges réactionnels des groupes A et D, proposer un moyen pour réduire la différence entre les allures des deux courbes.

2. Etude du mélange (C)

Les résultats du groupe (C) sont groupés dans le **document-3** :

t (min)	0	10	20	30	45	60
[H ₂ O ₂] (10 ⁻² mol.L ⁻¹)	9	3,25	1,5	0,7	0,25	0,15

Document-3

2.1. Tracer la courbe représentant la variation de la concentration de H₂O₂ en fonction du temps :

[H₂O₂] = f(t), dans l'intervalle de temps [0 – 60 min]

Prendre les échelles suivantes : 1cm pour 5 min en abscisses,

1 cm pour 1,0.10⁻² mol.L⁻¹ en ordonnées.

2.2. Déduire, graphiquement, l'évolution de la vitesse de disparition de H₂O₂ au cours du temps.

2.3. Déterminer le temps de demi-réaction.

2.4. Indiquer les espèces chimiques présentes dans la solution obtenue à la fin de la réaction de décomposition.

Exercice 2 (7 points)

Les alcools et synthèse d'un ester

Les alcools sont présents dans la nature, ils entrent dans la constitution de divers organes végétaux et animaux.

Aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, esters... autant de composés qui peuvent être obtenus des alcools.

1. Etude des alcools

Le **document-1** représente les formules semi-développées de trois alcools : (A), (B) et (C).

Alcool	(A)	(B)	(C)
Formule semi-développée	CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ OH	$ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $

Document-1

1.1. Nommer le groupe fonctionnel commun dans ces composés.

1.2. Préciser les deux composés isomères. Indiquer le type d'isométrie.

1.3. Identifier l'alcool qui ne réagit pas avec une solution acidifiée de dichromate de potassium.

1.4. Ecrire l'équation de déshydrogénation catalytique de l'alcool (A).

2. Réaction d'estérification

On réalise un mélange contenant 0,1 mol de l'un des alcools (A ou B) et 0,1 mol de l'acide propanoïque, et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Le mélange est réparti dans 10 tubes à essais que l'on place ensuite dans un bain-marie à la température de 100°C. Le nombre de mole d'ester obtenu à l'équilibre est 0,06 mol.

Données : A partir d'un mélange initial équimolaire d'un acide carboxylique et d'un alcool, le rendement à l'équilibre est : 67% si l'alcool est primaire et 60% si l'alcool est secondaire.

2.1. Tirer du protocole expérimental les moyens utilisés pour augmenter la vitesse de la réaction.

2.2. Déterminer le rendement de cette réaction.

2.3. Déduire le nom de l'alcool utilisé.

2.4. Ecrire la formule semi-développée de l'acide propanoïque.

2.5. Donner la formule semi-développée et le nom de l'ester obtenu.

2.6. Préciser l'effet de chacune des deux propositions suivantes sur le rendement de cette réaction :

2.6.1. remplacer l'acide propanoïque pur par une solution aqueuse contenant la même quantité d'acide ;

2.6.2. utiliser un mélange initial où l'acide est en excès par rapport à l'alcool.

Exercice 3 (7 points)

Problème d'étiquette

Un flacon de laboratoire contient une solution S_0 (acide ou base) de concentration molaire $C_0 = 2 \text{ mol.L}^{-1}$. L'étiquette de ce flacon a été abîmée : le nom de la solution est devenu illisible. L'expérimentateur cherche à dégager les caractéristiques de cette solution et il dispose le matériel du **document-1**.

- | | |
|--|--|
| - Fioles jaugées : 100, 200 et 1000 mL | - Pipettes jaugées : 5, 10 et 20 mL |
| - Agitateur magnétique et son barreau | - Burettes graduées : 25 et 50 mL |
| - Bêchers : 100, 200 et 500 mL | - Eprouvettes graduées : 50, 100 et 250 mL |
| - pH-mètre | |

Document-1

Données :

- Cette étude est réalisée à 25°C .
- Le produit ionique de l'eau à 25°C : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$

1. Préparation d'une solution diluée

On dilue la solution (S_0) 200 fois pour préparer une solution (S) de concentration molaire (C).

1.1. Choisir, en justifiant, du **document-1**, la verrerie indispensable à la préparation de la solution (S).

1.2. Calculer la concentration (C) de la solution diluée.

2. Nature de la solution

La mesure du pH de la solution (S) diluée donne une valeur de 12.

2.1. Calculer la concentration en ions hydronium, $[\text{H}_3\text{O}^+]$, dans la solution (S).

2.2. En déduire la concentration en ions hydroxyde, $[\text{HO}^-]$, dans cette solution.

2.3. Vérifier que la solution étudiée est une base forte.

3. Dosage pH-métrique

Pour vérifier la concentration molaire de la solution (S_0), l'examineur prélève un volume $V_b = 10 \text{ mL}$ de la solution diluée, le recueille dans un bécher de 100 mL, ajoute de l'eau distillée et procède à un dosage pH-métrique par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume de la solution acide nécessaire pour atteindre l'équivalence est $V_{aE} = 7,5 \text{ mL}$.

Le schéma du montage utilisé est donné dans le **document-2**.

3.1. Nommer les parties 1, 2, 3 et 4 du montage du **document-2**.

3.2. Ecrire l'équation de la réaction de dosage.

3.3. Choisir laquelle de ces valeurs correspond au pH de la solution à l'équivalence. Justifier.

a- 5,6

b- 7,0

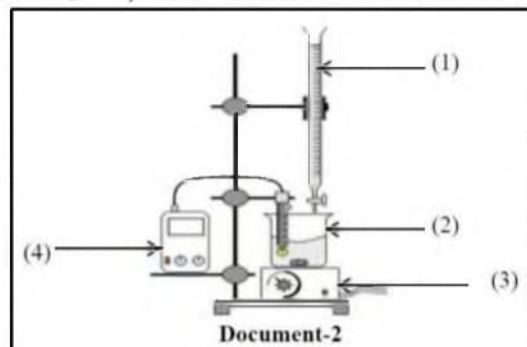
c- 8,3

3.4. Calculer la concentration du soluté dans la solution (S).

3.5. Vérifier la concentration molaire de la solution en soluté contenue dans le flacon.

3.6. La solution (S_0) peut être une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) ou une solution d'hydroxyde de potassium ($\text{K}^+ + \text{HO}^-$).

- Préciser si cette étude expérimentale permet d'identifier la solution dans le flacon.



Partie de la Q.	Exercice 1 (6 points)	Décomposition de l'eau oxygénée Corrigé	Note
1.1.1	Les deux facteurs cinétiques mis en jeu dans cette opération sont : température du milieu réactionnel et concentration du réactif H_2O_2 .		0.5
1.1.2	Dans cette opération, la température diminue d'une façon brusque et $[\text{H}_2\text{O}_2]$ diminue. La vitesse de la réaction diminue de telle façon que la réaction sera pratiquement bloquée		0.5
1.2.1	Pour les groupes A, B, et D, on a : -même température T -même quantité de H_2O_2 dissous dans un même volume final, donc la concentration initiale est la même. -la seule différence est la quantité (concentration) du catalyseur utilisée par chaque groupe. La quantité (concentration) de catalyseur dans l'expérience D est cinq fois plus grande que dans le cas de l'expérience A. La pente de la tangente à la courbe 3 à $t = 0$ est supérieure à celle de la tangente à la courbe 2, qui est plus grande à celle de la tangente à la courbe 1 à la même date t. nous constatons que: $v(\text{H}_2\text{O}_2)_{t(D)} > v(\text{H}_2\text{O}_2)_{t(B)} > v(\text{H}_2\text{O}_2)_{t(A)}$ Donc on déduit que lorsque la concentration du catalyseur augmente, la vitesse de disparition de H_2O_2 augmente. Ceci implique que la vitesse de disparition de H_2O_2 est affectée par la concentration du catalyseur.		1
1.2.2	On peut réduire la différence entre les trois courbes en faisant varier la température du milieu réactionnel. Augmenter la température pour augmenter la vitesse de disparition de H_2O_2 dans le mélange du groupe (A) ou la diminuer pour diminuer la vitesse de disparition de H_2O_2 dans le mélange du groupe (D).		0,5
2.1	<p>Le graphique illustre la cinétique de la décomposition de l'eau oxygénée. L'axe des ordonnées représente la concentration $[\text{H}_2\text{O}_2]$ en mol.L^{-1}, allant de 0 à 0.1. L'axe des abscisses représente le temps t en minutes, allant de 0 à 65. La courbe part de $(0, 0.09)$ et décroît progressivement. Une tangente est tracée à l'origine, et une autre tangente est tracée au point $(10, 0.045)$, montrant que la vitesse de disparition diminue au cours du temps.</p>		0,75
2.2	La vitesse de disparition de H_2O_2 est égale à l'opposé de la pente de la tangente à la courbe au point d'abscisse t. Cette vitesse diminue au cours du temps car d'après le graphe, cette pente est maximale à $t = 0$ et elle diminue au cours du temps comme le montre le graphe 2.1.		1
2.3	$t_{1/2}$ est le temps nécessaire pour que la moitié du réactif limitant soit disparue. $[\text{H}_2\text{O}_2]_{1/2} = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 / 2 = 0.045 \text{ mol.L}^{-1}$. Par la méthode graphique $[\text{H}_2\text{O}_2]_{1/2}$ correspond $t_{1/2} = 7,5$ minutes.		1
2.3	Les espèces présentes à la fin de la décomposition sont : H_2O , Fe^{3+} et Cl^-		0,75

Partie de la Q.	Exercice 2 (7 points)	Les alcools et synthèse d'un ester Correction	Note
1.1	Le groupe fonctionnel commun est le groupe hydroxyle (-OH).		0.5
1.2	Les deux composés (A) et (B) sont des isomères, car ils possèdent la même formule moléculaire C ₃ H ₈ O, mais des formules structurales différentes. (A) et (B) sont des isomères de position.		0.25 0.25 0.25
1.3	Un alcool tertiaire ne s'oxyde pas par oxydation ménagée. L'alcool tertiaire parmi ces alcools est l'alcool (C). L'alcool est le 2-méthylpropan-2-ol de formule semi-développée.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{COH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1
1.4	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -OH → CH ₃ -CH ₂ -CHO + H ₂		0.75
2.1	Les moyens utilisés pour augmenter la vitesse de la réaction sont : - quelques gouttes d'acide sulfurique concentré : facteur catalyseur. - Le mélange est réparti dans 10 tubes à essais que l'on place ensuite dans un bain-marie à la température de 100°C : facteur température.		0.25 0.25
2.2	$R(\text{alcool}) = \frac{n_o(\text{alcool})}{1} = 0.1$ $R(\text{acide carboxylique}) = \frac{n_o(\text{acide carboxylique})}{1} = 0.1$ $R(\text{alcool}) = R(\text{acide}), \text{ alors le mélange des réactifs est stœchiométrique.}$ Supposons que la réaction d'estérification est totale, alors : $\frac{n(\text{ester})_{\text{theo}}}{1} = \frac{n_o(\text{alcool})}{1}$ $\Rightarrow n(\text{ester})_{\text{theo}} = 0.1 \text{ mol}$ Le rendement de la réaction est $r = \frac{n(\text{ester})_{\text{equil}}}{n(\text{ester})_{\text{theo}}} = \frac{0.06}{0.1} = 0.6$. Soit 60 %		0.25 0.5
2.3	Le rendement de la réaction est 60 % à l'équilibre et le mélange des réactifs est équimolaire, alors l'alcool utilisé est un alcool secondaire. L'alcool secondaire est l'alcool (B) qui est le propan-2-ol.		0.75
2.4	CH ₃ -CH ₂ -COOH		0.25
2.5	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COO} - \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Propanoate de 1-méthyléthyle		0,5
2.6.1	La présence de l'eau au début de la réaction favorise la réaction de l'hydrolyse de l'ester (qui commence à se former) et par conséquent le rendement de la synthèse de l'ester diminue.		0.5
2.6.2	L'utilisation d'un mélange initial où l'acide est en excès par rapport à l'alcool favorise la réaction d'estérification (% de l'alcool estérifié augmente) et le rendement augmente.		0.5

Partie de la Q.	Exercice 3 (7 points)	Problème d'étiquette Correction	Note
1.1	<p>Dans une dilution, n (soluté) apporté ne change pas : C_o.V_o = C_f.V_f.</p> <p>Le facteur de dilution est $F = \frac{C_o}{C_f} = \frac{V_f}{V_o} = 200$, $V_o = \frac{V}{F} = \frac{V}{200}$</p> <p>Avec V_o est le volume à prélever de la solution initiale et V est le volume à préparer. Parmi le matériel disponible, nous avons des fioles jaugées de 100, 200 et 1000mL</p>		1

	<ul style="list-style-type: none"> Pour $V = 100\text{ mL}$, $V_o = \frac{100\text{ mL}}{200} = 0.5\text{ mL}$ Pour $V = 200\text{ mL}$, $V_o = \frac{200\text{ mL}}{200} = 1\text{ mL}$ Pour $V = 1000\text{ mL}$, $V_o = \frac{1000\text{ mL}}{200} = 5\text{ mL}$ <p>Nous n'avons pas de pipettes jaugées de volume 0,5 mL et 1 mL, nous avons donc besoin d'une fiole jaugée de 1000 mL et d'une pipette jaugée de 5 mL, et d'un bécher de 50 mL pour cette préparation.</p>	
1.2	Le facteur de dilution est $F = \frac{C_o}{C_e} = 200$; alors $C = \frac{C_o}{f} = \frac{2}{200} = 0.01\text{ mol.L}^{-1}$	0.5
2.1	$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-12}\text{ mol.L}^{-1}$	0.5
2.2	$K_e = [H_3O^+][HO^-]$ $[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-12}} = 10^{-2} = 0.01\text{ mol.L}^{-1}$	0.5
2.3	Le pH de la solution est > 7 , alors c'est une solution basique. $C_s = [HO^-] = 0.01\text{ mol.L}^{-1}$, alors la solution (S) correspond à une base forte.	0.5
3.1	1- Burette graduée de volume 25 mL. 2- Becher de volume 100 mL. 3- Agitateur magnétique. 4- pH - mètre	1
3.2	L'équation de la réaction de dosage entre un acide fort et une base forte est : $H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2H_2O$	0.5
3.3	L'acide chlorhydrique est un acide fort et la solution basique est une base forte. A l'équivalence et lors d'un dosage entre un acide fort et une base forte, le pH à l'équivalence est neutre et est égal à 7 à 25°C. b) pH = 7	0.5
3.4	Au point d'équivalence, les réactifs se réagissent totalement selon R.S : $n(H_3O^+) \text{ ajouté à l'équivalence} = n(HO^-) \text{ initial dans le volume } V$ $C_b V_b = C_a V_{aE}$ $C_b = \frac{C_a V_{aE}}{V_b} = \frac{1.5 \times 10^{-2} \times 7.5 \times 10^{-3}}{10 \times 10^{-3}} = 1.125 \times 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$	1
3.5	$C_o = C_b \times 200 = 2.25\text{ mol.L}^{-1}$	0.5
3.6	Les résultats du dosage ne changeront pas si la solution était KOH ou NaOH, puisqu'ils sont tous les deux des bases fortes, donc cette expérience ne nous permettra pas d'identifier la base.	0.5