

دورة سنة ٢٠٠٨ العادية	امتحانات الشهادة الثانوية العامة فرع علوم الحياة	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 (7 points)
Savon parfumé

Les premiers savons dits « durs » ont été élaborés dans le nord de l'actuelle Syrie au VIII^e siècle.
Un savon est « mou » si l'on utilise de la potasse, « dur » si on emploie de la soude. Le savon d'Alep est obtenu par traitement à chaud l'huile d'olive par l'hydroxyde de sodium. Le processus chimique qui aboutit au savon peut se formuler ainsi :



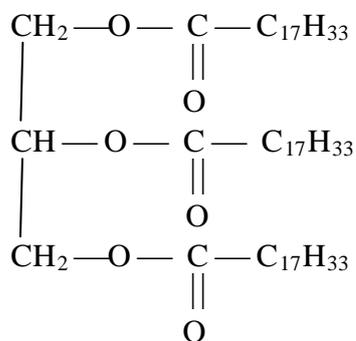
D'après un article de la Compagnie Générale de Cosmétique.

On parfumait le savon d'Alep par des essences naturelles. Aujourd'hui, de nombreux savons sont parfumés par ajout d'un ester synthétique comme le butanoate de pentyle.

1- Réaction de saponification.

1.1- Écrire la formule semi-développée du glycérol (propan-1, 2,3-triol).

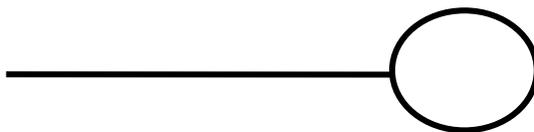
1.2- Un des corps gras utilisés pour la fabrication du savon d'Alep est l'oléine de formule :



Écrire l'équation de la réaction qui conduit à la formation du savon d'Alep.

1.3- Préciser si le savon d'Alep est un savon « mou » ou « dur ».

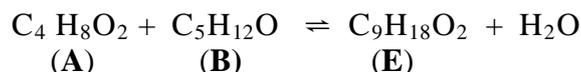
1.4- L'ion carboxylate présent dans ce savon est représenté par le schéma ci-dessous, où la partie rectiligne symbolise la chaîne carbonée et le cercle le groupe carboxylate.



Recopier ce schéma sur la feuille des réponses en indiquant la partie hydrophile et celle lipophile de cet ion. Donner le sens de chacun de ces deux termes.

2- Étude de la réaction de préparation d'un parfum

Le butanoate de pentyle est obtenu par une réaction d'estérification représentée par l'équation suivante :

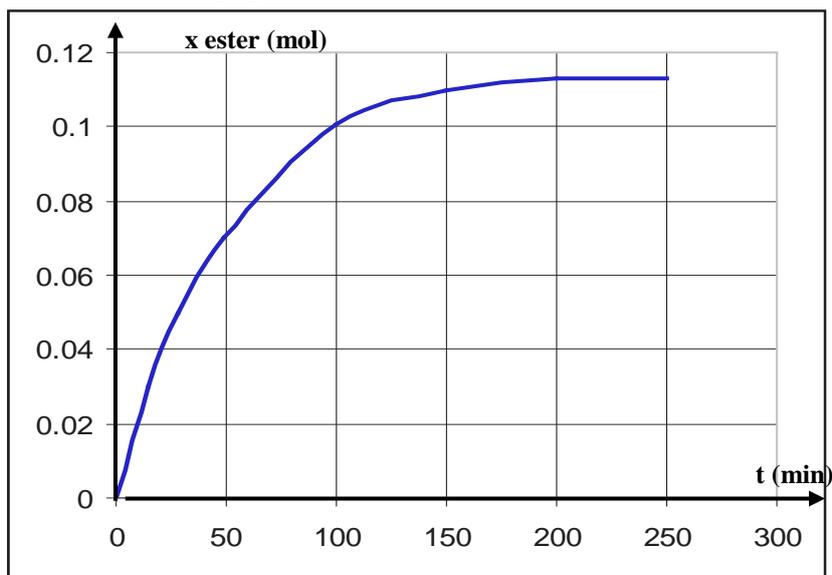


- 2.1- Donner les formules semi-développées de l'acide carboxylique (A), de l'alcool (B) et de l'ester (E). Donner les noms systématiques de (A) et (B).
- 2.2- On mélange 16 mL de l'acide (A) et 0,17 mol de l'alcool (B) en présence de quelques mL d'acide sulfurique concentré. Ce mélange est réparti, en quantités égales dans des erlenmeyers, qu'on chauffe à une température constante. À des intervalles de temps réguliers, on dose l'acide restant dans chaque erlenmeyer.

Donnée : Pour l'acide carboxylique (A) :

- la masse volumique : $\rho_A = 0,96 \text{ g.mL}^{-1}$;
- la masse molaire : $M_A = 88 \text{ g.mol}^{-1}$.

- 2.2.1- Montrer que le mélange réactionnel initial est équimolaire.
- 2.2.2- Indiquer la raison pour laquelle on plonge chaque erlenmeyer dans l'eau glacée avant d'effectuer le dosage.
- 2.3- On désigne par x le nombre de moles de l'ester formé à chaque instant dans le mélange initial. Les résultats du dosage permettent de tracer la courbe : $x = f(t)$ ci-dessous :



Répondre, en justifiant la réponse, par vrai ou faux, aux propositions données ci-dessous.

- Proposition 1 : On peut obtenir « davantage d'ester » en éliminant l'eau formée au cours de la transformation.
- Proposition 2 : La vitesse instantanée de la réaction augmente au cours du temps.
- Proposition 3 : Le pourcentage de l'estérification de l'alcool, à $t = 100 \text{ min}$, est 33 %.

Deuxième exercice (6 points)

L'éthanol

L'éthanol est l'un des composés organiques les plus importants. Il est largement utilisé comme antiseptique, dissolvant des vernis, dans les parfums et dans les boissons alcooliques.

L'éthanol peut être obtenu par la réaction entre une solution d'éthanoate d'éthyle et une solution d'hydroxyde de sodium selon l'équation suivante :



Le but de cet exercice est d'étudier la cinétique de cette réaction.

1- Formules structurales

1.1- Écrire les formules semi-développées de l'éthanoate d'éthyle et de l'éthanol.

1.2- Encadrer le groupe fonctionnel dans chacune des formules ci-dessus.

2- Étude cinétique

Au temps $t = 0$, on mélange une solution d'éthanoate d'éthyle et une solution d'hydroxyde de sodium. La concentration initiale de chacun des deux réactifs dans ce mélange est

$$C = 5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

On divise le mélange réactionnel en parties égales ayant chacune un volume $V = 10 \text{ mL}$.

À différents instants t , en présence d'un indicateur coloré, les ions HO^- restant dans chaque volume V sont titrés avec une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

t (min)	4	9	15	24	37	53	83	143
V_a (mL)	44,1	38,6	33,7	27,9	22,9	18,5	13,6	8,9
n (10^{-4} mol)	0,59		1,63	2,21	2,71	3,15		4,11

V_a est le volume de la solution d'acide chlorhydrique ajouté pour atteindre l'équivalence dans V et n est le nombre de moles de l'éthanol formé à tout instant t dans V .

2.1- Écrire l'équation de la réaction de dosage.

2.2- À chaque instant t , le nombre de moles d'éthanol formé est donné par l'expression :

$$n = 5 \times 10^{-4} - 10^{-2} \times V_a, \text{ où } V_a \text{ est exprimé en L.}$$

2.2.1- Calculer les valeurs qui manquent dans le tableau ci-dessus.

2.2.2- Déduire la valeur de n à la fin de la réaction.

2.3- Tracer, sur un papier millimétré, la courbe $n = f(t)$ dans l'intervalle de temps 0 – 143 min.

Prendre les échelles suivantes:

1 cm pour 10 min en abscisses et 1 cm pour $0,2 \times 10^{-4}$ mol en ordonnées.

2.4- Déterminer le temps de demi-réaction.

3- Quelques réactions catalytiques d'éthanol

3.1- L'éthanol subit une réaction de déshydrogénation quand il est chauffé en présence du cuivre. Écrire l'équation de la réaction.

3.2- L'éthanol subit la déshydratation intermoléculaire quand il est chauffé en présence de l'oxyde d'aluminium. Écrire l'équation de la réaction.

3.2- Conclure à propos du choix du catalyseur dans ces réactions.

Troisième exercice (7 points)
Le fer dans des solutions acides

Le fer réagit lentement, à la température ambiante, avec une solution d'acide chlorhydrique selon l'équation suivante :



Une lame de fer pur de masse $m = 0,28 \text{ g}$ est introduite dans un flacon contenant un volume $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

Donnée :

- $M(\text{Fe}) = 56 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Volume molaire gazeux : $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$.
- $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$.

1- Étude préliminaire

- 1.1- Montrer que le volume de dihydrogène dégagé à la fin de la réaction est : $V(\text{H}_2)_\infty = 120 \text{ mL}$.
- 1.2- Montrer qu'à tout instant t , on a la relation suivante : $[\text{H}_3\text{O}^+]_t = 0,2 - \frac{V(\text{H}_2)_t}{1200}$; où $V(\text{H}_2)$ en mL est le volume du gaz H_2 à l'instant t et $[\text{H}_3\text{O}^+]_t$ en mol.L^{-1} est la concentration des ions H_3O^+ au même instant t .
- 1.3- Déduire la concentration des ions H_3O^+ à la fin de la réaction.

2- Étude cinétique de la disparition des ions H_3O^+

- 2.1- Comparer la vitesse de disparition des ions H_3O^+ à celle de formation de dihydrogène H_2 , au même instant t .
- 2.2- La vitesse d'apparition de bulles du gaz H_2 diminue au cours du temps. Préciser le facteur cinétique qui explique cette variation.
- 2.3- La réaction ci-dessus est totale et se termine après 98 minutes. Choisir, en justifiant, le temps de demi-réaction parmi les trois propositions suivantes :
a) 49 minutes. b) plus de 49 minutes. c) moins de 49 minutes.
- 2.4- On reprend la réaction ci-dessus sans changer les quantités des réactifs mais en utilisant de la poudre du fer à la place de la lame. Justifier si la fin de la réaction aurait lieu :
a) avant 98 min ; b) à 98 min ; c) après 98 min.

3- Étude de pH

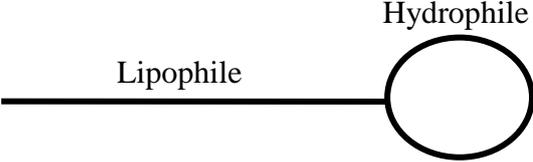
- 3.1- À la solution obtenue à la fin de la réaction entre l'acide chlorhydrique et le fer, on ajoute de l'eau distillée jusqu'à avoir 1 L de solution notée S_1 . Déterminer le pH de la solution S_1 .
- 3.2- La même masse de fer (0,28 g) est traitée avec 100 mL d'une solution d'acide éthanóique de concentration $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. À la fin de la réaction, on ajoute de l'eau distillée jusqu'à avoir 1 L de solution notée S_2 .
 - 3.2.1- Écrire l'équation de la réaction qui a eu lieu.
 - 3.2.2- Déterminer le pH de la solution S_2 . Donner les caractéristiques de cette solution.

الاسم:
الرقم:مسابقة في مادة الكيمياء
المدة ساعتان

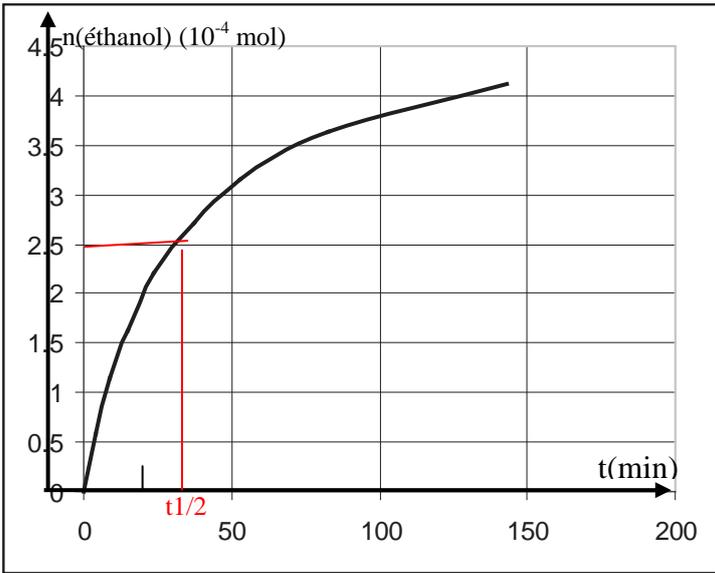
مشروع معيار التصحيح

Barème de chimie:

Premier exercice (7 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	La formule semi-développée du glycérol est $\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2$ $\begin{array}{ccc} & & \\ \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} \end{array}$	0.5
1.2	L'équation de formation du savon d'Alep est : $\begin{array}{c} \text{C}_{17}\text{H}_{33} - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array} + 3 \text{NaOH} \rightarrow 3 \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa} + \text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$ $\begin{array}{c} \text{C}_{17}\text{H}_{33} - \text{C} - \text{O} - \text{CH} \\ \\ \text{O} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{C}_{17}\text{H}_{33} - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	0.75
1.3	Le savon d'Alep est dur car il est préparé à partir de l'huile d'olive et de la soude.	0.5
1.4	 Lipophile : aime les lipides. Hydrophile : aime l'eau.	1
2.1	Les formules semi-développées de : (A) : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$; acide butanoïque (B) : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$; pentan-1-ol (E) : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	1.25
2.2.1	$n(\text{A})_{\text{initial}} = \frac{m(\text{A})}{M(\text{A})} = \frac{\rho(\text{A}) \times V}{M(\text{A})} = \frac{0,96 \times 16}{88} = 0,17 \text{ mol.}$ On déduit que le mélange initial est équimolaire.	0.75
2.2.2	Pour bloquer toute réaction éventuelle autre que celle du dosage.	0.25
2.3	Proposition - 1 : vrai car l'élimination de l'eau déplace l'équilibre dans le sens de formation de l'ester (E). Proposition - 2 : faux car la vitesse de la réaction diminue avec la diminution de la concentration des réactifs avec le temps. Proposition - 3 : faux car le pourcentage de l'estérification de l'alcool est : $P = \frac{n(\text{B})_{\text{estérifié}}}{n(\text{B})_{\text{initial}}} \times 100 = \frac{n(\text{E})_{\text{formé}} \text{ à } 100 \text{ min}}{n(\text{B})_{\text{initial}}} \times 100 = \frac{0,1}{0,17} \times 100 = 58,8 \% > 33 \%$	2

Deuxième exercice (6 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	La formule semi-développée d'éthanoate d'éthyle : $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$, celle d'éthanol : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	0.5
1.2	$\text{CH}_3 - \boxed{\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{O}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \boxed{\text{OH}}$	0.5
2.1	L'équation de la réaction de dosage est : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	0.5
2.2.1	$n(\text{éthanol})_{t=9} = 5 \times 10^{-4} - 10^{-2} \times 38,6 \times 10^{-3} = 1,14 \times 10^{-4} \text{ mol}$ $n(\text{éthanol})_{t=83} = 5 \times 10^{-4} - 10^{-2} \times 13,6 \times 10^{-3} = 3,64 \times 10^{-4} \text{ mol}$.	0.5
2.2.1	À la fin de la réaction la valeur de V_a est zéro car les ions HO^- ont totalement réagi (mélange stoechiométrique) et le nombre de moles de l'éthanol est $n = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$.	0.5
2.3	La courbe $n(\text{éthanol}) = f(t)$ est : 	1
2.46	Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel il se forme une quantité de matière d'éthanol égale à la moitié de sa quantité finale. $n(\text{éthanol})_{t_{1/2}} = \frac{5 \times 10^{-4}}{2} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$; d'après le graphe $t_{1/2} = 30 \text{ min}$	1
3.1	L'équation de la réaction de déshydrogénation de l'éthanol est : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CHO} + \text{H}_2$	0.5
3.2	L'équation de la réaction de déshydratation est : $2 \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.5
3.5	L'éthanol subit, en présence des catalyseurs différents, des réactions chimiques différentes: une déshydrogénation en présence de cuivre et une déshydratation en présence d'oxyde d'aluminium. Le catalyseur peut orienter une réaction chimique.	0.5

Troisième exercice(7 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	<p>On cherche le nombre de moles de chacun des deux réactifs.</p> $n_{\text{Fe initial}} = \frac{m_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}}} = \frac{0,28}{56} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol.}$ $n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ initial}} = C \times V = 0,2 \times 100 \times 10^{-3} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.}$ $R(\text{Fe}) = \frac{5 \times 10^{-3}}{1} < R(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{2 \times 10^{-2}}{2} = 1 \times 10^{-2}. \text{ Le fer est le réactif limitant. Le volume de dihydrogène est alors :}$ $V(\text{H}_2) = n(\text{H}_2) \times V_m = n(\text{Fe}) \times V(\text{H}_2) = 5 \times 10^{-3} \times 24 = 0,120 \text{ L} = 120 \text{ mL.}$	1
1.2	<p>$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{restant}} \text{ à un instant } t = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{0} - n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{réagissant au même instant ;}}$</p> $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{réagissant}} = 2 n(\text{H}_2)_{\text{formé}} = \frac{2 \times V(\text{H}_2)}{V_m} = \frac{V(\text{H}_2)_t}{12000};$ $n(\text{H}_3\text{O}^+)_t = n_0 - \frac{V(\text{H}_2)_t}{12000}.$ <p>En divisant par V(volume de la solution), on aura :</p> $[\text{H}_3\text{O}^+]_t = \frac{0,02}{0,1} - \frac{V(\text{H}_2)_t}{0,1 \times 12000} \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+]_t = 0,2 - \frac{V(\text{H}_2)_t}{1200}.$	1
1.3	<p>La concentration des ions H_3O^+ à la fin de la réaction est donnée par :</p> $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\infty} = 0,2 - \frac{V(\text{H}_2)_{\infty}}{1200} = 0,2 - \frac{120}{1200} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}.$	0,5
2.1	<p>Selon la stœchiométrie de l'équation, nous avons :</p> $v(\text{réaction}) = \frac{v(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{disparition}}}{2} = \frac{v(\text{H}_2)_{\text{formation}}}{1}. \text{ D'où :}$ $v(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{disparition}} = 2 v(\text{H}_2)_{\text{apparition}}.$	0,5
2.2	<p>La diminution de la vitesse d'apparition de bulles de H_2 avec le temps est due à la diminution de la vitesse de la réaction qui diminue avec la concentration des ions H_3O^+.</p>	0,5
2.3	<p>Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est moins que 49 minutes puisque la moitié de la concentration de H_3O^+ disparaîtra plus rapidement que la deuxième moitié parce que la concentration de ce réactif diminue avec le temps et par conséquent la vitesse de la réaction diminue encore.</p>	0,5
2.4	<p>La vitesse va augmenter parce que le fer en poudre possède une surface de contact avec les ions H_3O^+ beaucoup plus grande que celle de la lame. La fin de la réaction aura lieu donc avant 98 min.</p>	0,25
3.1	<p>La concentration des H_3O^+ dans la solution S_1 est donnée par :</p> $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0,1 \times 100 \times 10^{-3}}{1} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}.$ <p>D'où $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,01 = 2.$</p>	0,75
3.2.1	<p>L'équation de la réaction est :</p> $\text{Fe}_{(s)} + 2 \text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} \rightarrow \text{Fe}_{(aq)}^{2+} + 2 \text{CH}_3\text{COO}_{(aq)}^{-} + \text{H}_{2(g)}$	0,5
3.2.2	<p>Puisqu'on a utilisé les mêmes quantités des réactifs, l'acide est en excès et la moitié de la quantité de l'acide a réagi</p> $n(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{restant}} = n(\text{CH}_3\text{COO}^-)_{\text{formé}}$ <p>et ces deux espèces ont par conséquent la même concentration.</p>	1,5

À la fin de la réaction, on a :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0,01}{1} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \text{pK}_a + \log 1 = \text{pK}_a + 0$$

$\text{pH} = \text{pK}_a = 4,75$. La solution résultante est une solution tampon; son pH varie très peu par addition d'une quantité modérée d'un acide fort ou d'une base forte ou par dilution.