

الاسم:	مسابقة في مادة الكيمياء
الرقم:	المدة ساعتان

Cette épreuve est constituée de trois exercices. Elle comporte quatre pages numérotées de 1 à 4.

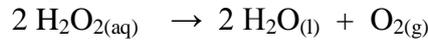
L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé.

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° 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- 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), ($\text{Fe}^{3+} + 3 \text{Cl}^-$).

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.

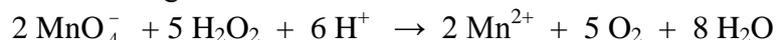
1.3- On considère un bécher contenant une solution aqueuse d'eau oxygénée en présence du chlorure de fer (III). Indiquer les espèces chimiques présentes dans la solution obtenue à la fin de la réaction de décomposition.

2- Cinétique de la réaction de décomposition de H_2O_2

On dispose de neuf béchers contenant chacun un volume $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ 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 $C = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'équation de la réaction de dosage est :



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
$[\text{H}_2\text{O}_2] (10^{-2} \text{ mol.L}^{-1})$	-	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 $C_0 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, sachant que le volume de la solution de permanganate ajouté pour atteindre l'équivalence à $t = 0$ est $V_E = 20 \text{ mL}$.
- 2.4- Tracer la courbe représentant la variation de la concentration de H_2O_2 en fonction du temps : $[\text{H}_2\text{O}_2] = f(t)$, dans l'intervalle de temps $[0 - 39 \text{ min}]$
Prendre les échelles suivantes : 1cm pour 3 min en abscisses,
1 cm pour $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en ordonnées.
- 2.5- Déterminer la vitesse de disparition de H_2O_2 à l'instant $t = 18 \text{ min}$. 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^{-1} : $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{N}) = 14$; $M(\text{O}) = 16$.

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

L'analyse faite sur un acide α -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 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$.
- 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 α -aminé (B) de formule :

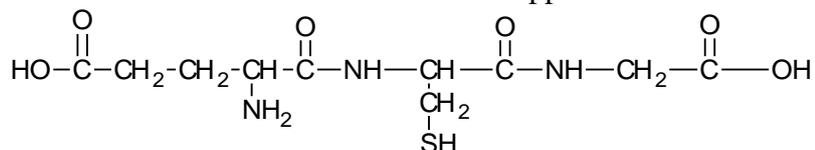


où R est un groupe alkyle.

- 2.1- Montrer que la formule brute de R est C_4H_9 sachant que la masse molaire du dipeptide formé est égale à 202 g.mol^{-1} .
- 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	$\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$
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 $C_a = 0,010$ 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 pK_a du couple NH_4^+/NH_3 est donné par la relation suivante :

$$pK_a = pH - \log \frac{V_{aE} - V_a}{V_a} ;$$

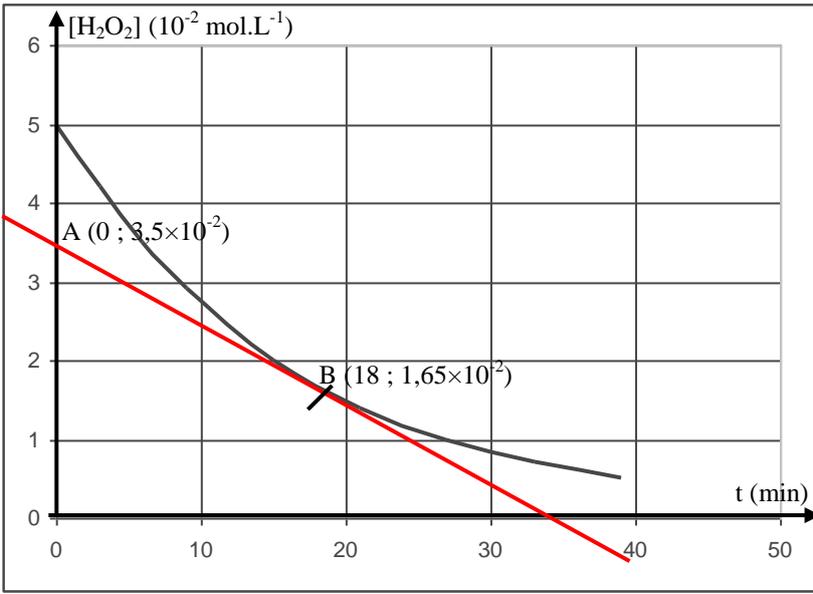
où V_a est le volume de l'acide ajouté avant l'équivalence et pH est le pH du mélange obtenu lors de cet ajout.

الاسم:
الرقم:

مسابقة في مادة الكيمياء
المدة ساعتان

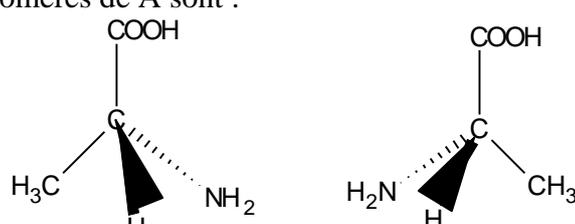
مشروع معيار التصحيح

Premier exercice (7 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	La catalyse réalisée par un fil de platine est une catalyse hétérogène.	0.25
1.2.1	Adsorption : les réactifs se fixent sur la surface du catalyseur. Réaction : les réactifs se transforment en produits. Désorption : les produits quittent la surface du catalyseur .	0.75
1.2.2	Tant que la surface de contact : réactif-catalyseur, est plus grande, tant que la vitesse de la réaction est plus grande.	0.5
1.3	Les espèces présentes à la fin de la décomposition sont : H_2O , Fe^{3+} et Cl^-	0.75
2.1	Le matériel nécessaire est : burette graduée de 50 mL, support universel et agitateur magnétique et son barreau.	0.75
2.2.1	Les deux facteurs cinétiques mis en jeu dans cette opération sont : température du milieu réactionnel et concentration du réactif H_2O_2 .	0.5
2.2.2	Dans cette opération, la température diminue d'une façon brusque et $[H_2O_2]$ diminue. La vitesse de la réaction diminue de telle façon que la réaction sera pratiquement bloquée	0.5
2.3	À l'équivalence : $\frac{n(MnO_4^-) \text{ ajouté}}{2} = \frac{n(H_2O_2) \text{ initial dans le bécher}}{5}$; c.à.d. $\frac{C \times V_E}{2} = \frac{C_0 \times V_0}{5}$; d'où $C_0 = \frac{5 \times C \times V_E}{2 \times V_0} = \frac{5 \times 0,02 \times 20}{2 \times 20} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.	0.75
2.4	La la courbe est : 	1
2.5	Par définition, $v (H_2O_2) = - \frac{d[H_2O_2]}{dt}$. Graphiquement, cette vitesse est l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe au point d'abscisse 18 min. On choisit sur cette tangente les deux points A et B tel que :	1.25

<p>A ($0 ; 3,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) et B ($18 \text{ min} ; 1,65 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).</p> <p>D'où $v(\text{H}_2\text{O}_2) = - \frac{0,035 - 0,0165}{0 - 18} = 1,03 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$.</p> <p>La vitesse de la réaction au même instant est :</p> <p>$v_r = \frac{1}{2} v(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{1,03 \times 10^{-3}}{2} = 0,515 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$.</p>	
---	--

Deuxième exercice (6 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	<p>A ne contient que les éléments : C, H, O et N car la somme de leurs pourcentages massiques est égal à 100.</p> <p>La formule de A sera $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}$.</p> <p>La loi des proportions définies permet d'écrire :</p> $\frac{12x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{16z}{\%O} = \frac{14}{\%N} ; \text{c.à.d. } \frac{12x}{40,45} = \frac{y}{7,87} = \frac{16z}{35,96} = \frac{14}{15,72} .$ <p>D'où $x = 3 ; y = 7$ et $z = 2$ et la formule moléculaire de A est alors $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$</p>	1
1.2	<p>Puisque A est un acide α-aminé sa formule semi-développée est alors :</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p>c'est l'acide 2-aminopropanoïque</p>	0.75
1.3	<p>Les deux énantiomères de A sont :</p> 	0.75
2.1	<p>$M(\text{B}) = M(\text{D}) + M(\text{H}_2\text{O}) - M(\text{A}) = 202 + 18 - 89 = 131 \text{ g.mol}^{-1}$</p> <p>Or $M(\text{B}) = M(\text{R}) + 74$ avec R : $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$.</p> <p>D'où $14n = 56$ et $n = 4$. La formule de R est C_4H_9.</p>	1
2.2	<p>La formule de B ayant deux atomes de carbone asymétrique est :</p> $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$ <p>c'est l'acide 2-amino-3-méthylpentanoïque.</p>	0.75
2.3	<p>Les deux formules semi-développées possibles sont :</p> $\begin{array}{c} \text{NH}_2 - \text{CH} - \text{C} - \text{NH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \quad \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{NH}_2 - \text{CH} - \text{C} - \text{NH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 - \text{CH} \quad \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	1
3.1	<p>Il y a deux liaisons peptidiques dans ce tripeptide.</p>	0,25

3.2	Un de ces acides a comme formule : $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	0.5
-----	---	-----

Troisième exercice (7 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	pH = 10,6 > 7 : milieu basique, c.à.d que le soluté n'est pas l'acide éthanoïque ; il est soit l'hydroxyde de sodium soit l'ammoniac.	0.5
1.2	Comme le pH de la solution a diminué de moins d'une unité; le soluté n'est pas une base forte, il est une base faible qui n'est que l'ammoniac.	0.5
1.3	L'équation de cette réaction est : $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$	0.5
2.1	L'équation de la réaction de dosage : $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}.$	0.5
2.2	Constante de cette réaction : $K_r = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_a(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3)} = 10^{9,2} > 10^4$; cette réaction rapide est totale. Elle peut être utilisée comme réaction de dosage.	0.75
2.3	n (H ₃ O ⁺) ajouté à l'équivalence = n (NH ₃) apporté dans le volume V _b $C_a \cdot V_{aE} = C_b \cdot V_b$ La concentration de ce produit en ammoniac est : $C_b = \frac{C_a \times V_{aE}}{V_b} = \frac{0,01 \times 12,7}{10} = 1,27 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$	1
2.4.1	Cette affirmation est fausse ; on ajoute la solution d'acide avec une burette graduée.	0.5
2.4.2	Cette affirmation est fausse ; le pH initial est inférieur à 10,6, car on a dilué la solution d'ammoniac.	0.5
2.4.3	Cette affirmation est vraie ; le milieu à l'équivalence est acide, car les espèces présentes sont : Cl ⁻ (ion indifférent), H ₂ O et NH ₄ ⁺ qui rend le milieu acide par sa réaction avec l'eau.	0.5
2.4.4	Cette affirmation est fausse ; pour un grand ajout d'acide le pH du mélange tend vers le pH de la solution ajoutée. Ce pH est égal à : - log C _a = - log 0,01 = 2,0.	0.75
2.4.5	Cette affirmation est vraie ; avant l'équivalence, - H ₃ O ⁺ est le réactif limitant. - on a un mélange de NH ₃ et NH ₄ ⁺ - $[\text{NH}_3] = \frac{C_b \times V_b - C_a \times V_a}{V_a + V_b} = \frac{C_a \times V_{aE} - C_a \times V_a}{V_a + V_b}$ et $[\text{NH}_4^+] = \frac{C_a \times V_a}{V_a + V_b}$ $\text{p}K_a = \text{pH} - \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \text{pH} - \log \frac{V_{aE} - V_a}{V_a}.$	1

