

| | | |
|--|--|--|
| المادة: الكيمياء الشهادة: الثانوية العامة الفرع: علوم حياة وعلوم عامة نموذج رقم - ١ - المدة : ساعتان | الهيئة الأكاديمية المشتركة قسم : العلوم |  المركز العلمي للبحوث والأبحاث |
|--|--|--|

نموذج مسابقة (يراعي تعليق الدروس والتوصيف المعدل للعام الدراسي ٢٠١٦-٢٠١٧ وحتى صدور المناهج المطورة)

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.

Exercice 1 (7 points)

Étude cinétique de la réaction de l'éthanoate d'éthyle avec l'hydroxyde de sodium

On ajoute un volume $V = 8,0 \text{ mL}$ d'une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$) de concentration $C = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ dans un bécher de 500 mL contenant une quantité d'eau distillée. Le volume de la solution ainsi obtenue est de 400 mL . On maintient dans ce bécher une agitation modérée et on immerge l'électrode d'un pH-mètre préalablement étalonné. À l'instant $t = 0$, on ajoute dans le bécher un volume d'éthanoate d'éthyle pur équivalent à $0,01 \text{ mol}$. Une réaction lente a lieu suivant l'équation bilan:



Une étude de la variation du pH nous permet d'étudier la cinétique de cette réaction. Les mesures du pH nous permettent de calculer les concentrations des ions HO^- correspondants. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant (Document 1).

| | | | | | | | | | | | | | | |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|------|------|-----|------|------|
| t (min) | 0 | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 16 | 20 | 24 | 28 | 34 | 40 |
| [HO⁻] (10⁻³ mol. L⁻¹) | 4,0 | 3,3 | 2,8 | 2,1 | 1,6 | 1,3 | 1,0 | 0,83 | 0,6 | 0,45 | 0,36 | 0,3 | 0,24 | 0,21 |

Document 1

1. Etude préliminaire

- 1.1. Montrer que HO^- est le réactif limitant.
- 1.2. Vérifier qu'à tout instant t: $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_t = 4 \times 10^{-3} - (K_e / 10^{-\text{pH}})$ Sachant que K_e est la constante D'autoprotolyse (produit ionique) de l'eau.
- 1.3. Déduire comment la concentration des ions éthanoate $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_t$ varie en fonction de la variation de pH à température constante.

2. Exploitation des résultats

- 2.1. Tracer la courbe $[\text{HO}^-] = f(t)$. Prendre les échelles:
Abscisses : $1 \text{ cm} = 2 \text{ min}$; ordonnées : $1 \text{ cm} = 0,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- 2.2. Etablir la relation entre la vitesse de disparition des ions HO^- et la vitesse de formation de ions CH_3COO^- à un instant t donné.

2.3. Par une méthode appropriée, on détermine la vitesse de disparition des ions HO^- aux instants $t = 0$ min et $t = 8$ min, on obtient les valeurs suivantes : $1,4 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ et $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

2.3.1. Faire correspondre à chaque instant la vitesse convenable.

2.3.2. Préciser le facteur cinétique responsable de cette variation.

2.4. Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction.

2.5. Tracer sur le même graphe l'allure de la courbe $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = g(t)$, dans l'intervalle de temps (0 - 40 min), en précisant les coordonnées de 3 points d'abscisses respectives : $t = 0$, $t = t_{1/2}$ et $t = 40$ min.

Exercice 2 (7points)

Propriétés d'une solution d'ammoniac

Une solution commerciale d'ammoniac $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ notée (S_o) de concentration $C_o = 1,1 \text{ mol. L}^{-1}$ peut être utilisée après sa dilution comme un produit ménager.

1. Préparation d'une solution (S) de NH_3 :

On prépare une solution (S) d'ammoniac de volume 1L et de concentration $C_S = C_o/100$ à partir de la solution commerciale (S_o).

1.1. Calculer le volume V_o à prélever de la solution (S_o) nécessaire à cette préparation.

1.2. Choisir de la liste ci-dessous, la verrerie nécessaire à la préparation la plus précise de la solution (S) et qui correspond à un seul prélèvement de la solution initiale.

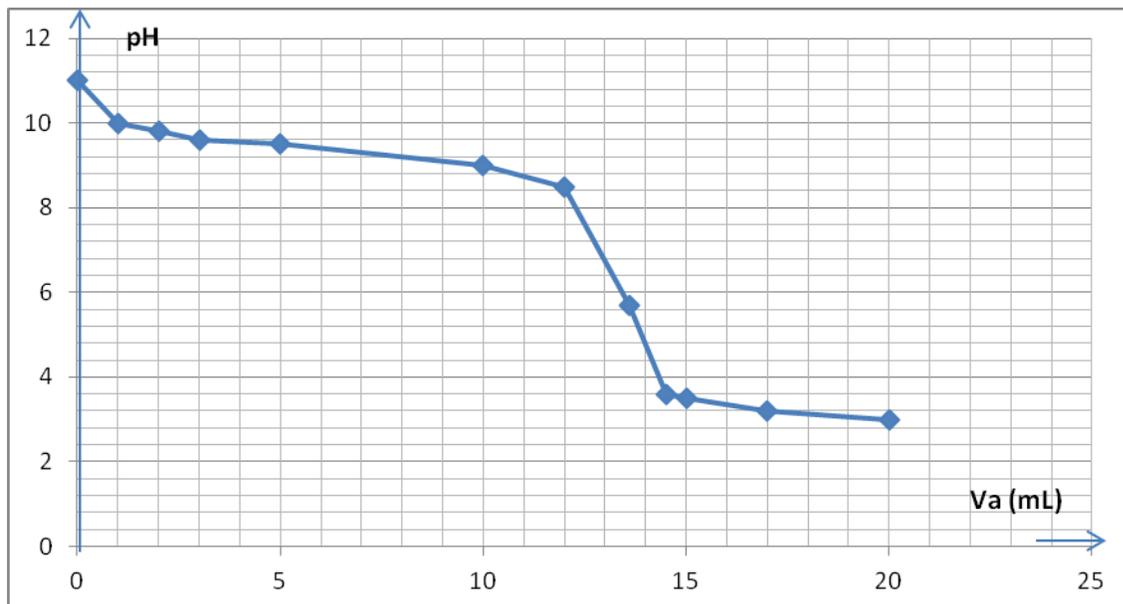
Verrerie disponible :

- Éprouvettes graduées : 5, 20 et 50 mL.
- Fioles jaugées : 100, 250 et 1000 mL.
- Pipettes jaugées : 5, 10 et 20 mL.

2. Dosage de la solution (S)

On se propose de vérifier la valeur de la concentration C_o de la solution commerciale (S_o). Pour cela on prélève un volume $V_S = 20 \text{ mL}$ de la solution (S) et on les introduits dans un bécher contenant 100 mL d'eau distillée placé sous agitation magnétique. On dose la solution (S) avec une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) de concentration $C_a = 0,015 \text{ mol. L}^{-1}$. On mesure le pH après chaque volume V_a d'acide additionné.

Les valeurs obtenues permettent de tracer la courbe ci-dessous (Document 1) :



Document 1

2.1. Indiquer la verrerie convenable nécessaire pour :

2.1.1. Prélever les 20mL de la solution (S).

2.1.2. Verser progressivement la solution d'acide chlorhydrique.

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

2.3. Déterminer graphiquement le volume V_{aE} de la solution acide versé à l'équivalence.

2.4. Vérifier graphiquement la valeur de pK_a du couple NH_4^+ / NH_3 donnée dans le document 2.

| | H_3O^+ / H_2O | NH_4^+ / NH_3 | H_2O / HO^- |
|-----|-----------------|-----------------|---------------|
| pKa | 0 | 9.2 | 14 |

Document 2

2.5. Calculer la concentration C_S de la solution dosée. Déduire la valeur de la concentration C_0 de la solution S_0 .

3. Autre méthode pour détecter l'équivalence

On répète la même expérience en réalisant un dosage colorimétrique. En se référant au Document 3, quel est l'indicateur coloré le plus convenable qu'on peut utiliser durant ce dosage ? Justifier.

| Indicateur coloré | Acide | Zone de Virage | Base |
|---------------------|-------|----------------|-------|
| Bleu de bromothymol | Jaune | 6,0-7,6 | Bleu |
| Rouge de méthyle | Rouge | 4,2-6,2 | Jaune |
| Rouge de crésol | Jaune | 7,2-8,8 | Rouge |

Document 3

4. Réaction de l'ammoniac NH₃ avec l'eau

On considère la solution (S) de concentration $C_S = 0,011 \text{ mol. L}^{-1}$.

- 4.1. Écrire l'équation de la réaction entre l'ammoniac et l'eau.
- 4.2. Calculer la constante K_R de cette réaction.
- 4.3. Déterminer le pH de la solution (S). (On néglige la $[\text{NH}_4^+]$ formé devant $[\text{NH}_3]_0$)
- 4.4. Déduire la valeur du degré de dissociation de NH_3 dans la solution (S).

Exercice 3 (6points)

Identification d'un ester

Un certain nombre d'esters est présent dans la nature. Certains parfums naturels se trouvent dans les fruits tels que : le butanoate d'éthyle dans l'ananas et l'acétate d'isoamyle dans les bananes...

Les esters ont une odeur agréable, c'est pourquoi ils sont à la base des arômes synthétiques. Dans l'exercice suivant, nous allons identifier un ester (E) qui a une odeur agréable.

1. Les formules semi-développées des esters naturels

Ecrire la formule semi-développée de l'ester :

- 1.1. Responsable de l'odeur d'ananas.
- 1.2. Responsable de l'odeur de banane sachant que son nom systématique est Éthanoate de 3- méthyl butyle.

2. La formule moléculaire de l'ester (E)

L'analyse élémentaire d'un ester (E) saturé et non cyclique a donné les pourcentages massiques suivants:

% carbone = 62,1

% hydrogène = 10,3

% oxygène = 27,6

Document 1

Montrer que la formule moléculaire de E est $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$. On donne les masses molaires atomiques suivantes: $M(\text{C}) = 12\text{g/mol}$; $M(\text{H}) = 1\text{g/mol}$; $M(\text{O}) = 16\text{g/mol}$

3. Identification de l'ester (E)

L'hydrolyse de l'ester (E) conduit à la formation des 2 composés organiques saturés et non cycliques : Un monoacide carboxylique (A) et un monoalcool (B). Par une technique appropriée, on sépare l'acide (A) de l'alcool (B).

3.1. Déterminer les formules moléculaires de (A) et (B), sachant que le nombre d'atomes de carbone dans une molécule de l'alcool (B) est 4.

3.2. Écrire la formule semi-développée de (A) et donner son nom.

3.3. Afin d'identifier l'alcool (B), on réalise son oxydation ménagée, on obtient un composé (C) qui donne un précipité jaune orangé avec le DNPH mais ne réagit pas avec le réactif de Schiff.

3.3.1. Écrire la formule semi-développée de (C) et donner son nom. Justifier

3.3.2. Identifier l'alcool (B) et l'ester (E).

4. Augmentation du rendement de la réaction d'hydrolyse

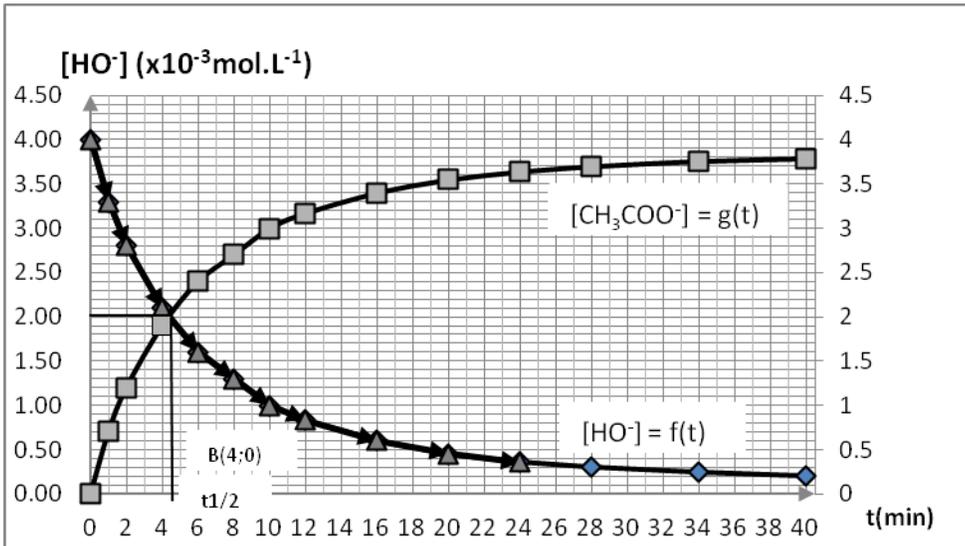
Pour augmenter le rendement de cette réaction, Les étudiants ont suggéré les propositions suivantes :

- a. On élimine l'un des produits formés par une technique appropriée.
- b. On utilise un catalyseur approprié.

Pour chaque proposition, indiquer si c'est vrai ou faux. Justifier.

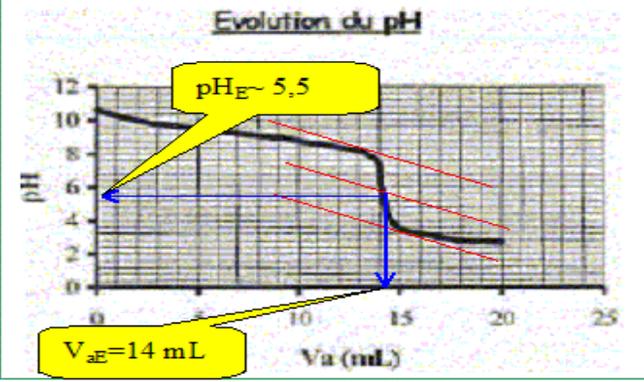
| | | |
|---|--|---|
| المادة: الكيمياء الشهادة: الثانوية العامة الفرع: علوم حياة + علوم عامة نموذج رقم - ١ - المدة : ساعتان | الهيئة الأكاديمية المشتركة قسم : العلوم |  المركز التربوي للبحوث والإنماء |
|---|--|---|

أسس التصحيح (تراعي تعليق الدروس والتوصيف المعدل للعام الدراسي ٢٠١٦-٢٠١٧ وحتى صدور المناهج المطورة)

| Exercice 1 (7 points) | | |
|---|---|------|
| Étude cinétique de la réaction de l'éthanoate d'éthyle avec l'hydroxyde de sodium | | |
| Partie de la Q | Corrigé | Note |
| 1.1 | $n(\text{HO}^-) = C \times V = 0,2 \times 8.10^{-3} = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol}$; $n(\text{ester}) = 1 \times 10^{-2} \text{ mol}$ $R_{(\text{HO}^-)} = \frac{1,6.10^{-3}}{1} < R_{(\text{ester})} = \frac{1.10^{-2}}{1}$ HO^- est le réactif limitant. | 0,75 |
| 1.2 | A tout instant t et d'après les rapports stœchiométriques : $n(\text{CH}_3\text{COO}^-)_t = n(\text{HO}^-)_{\text{réagissant}} = n(\text{HO}^-)_o - n(\text{HO}^-)_t$ En divisant sur le volume de la solution : $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_t = [\text{HO}^-]_o - [\text{HO}^-]_t$ $[\text{HO}^-]_o = \frac{n_{\text{HO}^-}}{V_{K_e}} = \frac{1,6.10^{-3}}{0,4} = 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]$ $[\text{HO}^-]_t = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]_t} = \frac{0,4K_e}{10^{-\text{pH}}}$ Alors : $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_t = 4 \times 10^{-3} - \left(\frac{K_e}{10^{-\text{pH}}}\right)$. | 0,75 |
| 1.3 | A une température constante, K_e est constante. D'après la relation, quand le pH de la solution augmente, le rapport $\left(\frac{K_e}{10^{-\text{pH}}}\right) = (K_e \times 10^{\text{pH}})$ augmente, ce qui indique que $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_t$ diminue. | 0,5 |
| 2.1 |  | 1 |

| | | |
|-------|--|------|
| 2.2 | D'après le rapport stœchiométrique, $n(\text{HO}^-)/1 = n(\text{CH}_3\text{COO}^-)/1$. la relation entre la vitesse de disparition de HO^- et la vitesse de formation du CH_3COO^- , à tout instant de temps : $v(\text{HO}^-) = v(\text{CH}_3\text{COO}^-).$ | 0,5 |
| 2.3.1 | $V_{t=0} > V_{t=8}$. $V_{(t=0\text{min})} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, $V_{(t=8\text{min})} = 1,4 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. | 0.5 |
| 2.3.2 | La vitesse instantanée de disparition des ions HO^- diminue au cours du temps car la concentration des réactifs qui est un facteur cinétique diminue au cours du temps. | 0.5 |
| 2.4 | Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la concentration du réactif limitant devient égal à sa moitié. $[\text{HO}^-]_{t_{1/2}} = \frac{[\text{HO}^-]_o}{2} = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{2} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ Graphiquement : $t_{1/2} = 4,4 \text{ min}$. | 1 |
| 2.5 | D'après la relation: $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_t = [\text{HO}^-]_o - [\text{HO}^-]_t$ À $t = t_{1/2}$: $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{t_{1/2}} = 4 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$. À $t = 40\text{min}$: $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{t=40} = 4 \times 10^{-3} - 0,21 \times 10^{-3} = 3,79 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$. | 0,75 |
| 2.6 | L'allure de la courbe est représentée sur le graphe. $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{t=0} = 0 \text{ mol. L}^{-1}$ $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{t_{1/2}} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{t=40} = 3,79 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$. | 0,75 |

| Exercice 2 (7 points) | | |
|---|---|--|
| Propriétés d'une solution d'ammoniac | | |
| Partie de la Q. | Corrigé | Note |
| 1.1 | Dans une dilution, n (soluté) apporté ne change pas : Le facteur de dilution $F = 100$ $V_o = \frac{100}{10} = 10 \text{ mL}$ | $\frac{C_o}{C} = \frac{V}{V_o}$ 0.5 |
| 1.2 | Pipette jaugée de 10mL et fiole jaugée de 1L. | 0.5 |
| 2.1.1 | Pipette jaugée de 20 mL | 0.25 |
| 2.1.2 | Burette graduée de 25 mL | 0.25 |
| 2.2 | L'équation de la réaction : $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$ | 0.5 |
| 2.3 | En appliquant la méthode des tangentes parallèles : | 0.5 |

| | | | | | | | | | | | | |
|------------------|---|------------------|-------|---------|---|---|------------------|-----------|---------|---|---|---|
| |  | | | | | | | | | | | |
| 2.4 | <p>À la demi-équivalence :</p> $V_a = \frac{V_{aE}}{2} = \frac{14}{2} = 7 \text{ mL}$ <p>Graphiquement, il correspond au $\text{pH} = \text{p}K_a = 9,2$ $\text{p}K_a (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = \text{pH}$ car $[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3]$</p> | 0.5 | | | | | | | | | | |
| 2.5 | <p>À l'équivalence : $n(\text{NH}_3)$ versé dans le bécher = $n(\text{H}_3\text{O}^+)$ ajouté à l'équivalence</p> $C_s \times V_s = C_a \times V_{aE} ; C_s = \frac{C_a \cdot V_{aE}}{V_s} = \frac{0,015 \times 14}{20} = 0,0105 \text{ mol.L}^{-1}.$ $C_0 = C_s \times 100 = 0,0105 \times 100 = 1,05 \text{ mol.L}^{-1}.$ | 0.75 0.25 | | | | | | | | | | |
| 3 | <p>Le pH à l'équivalence (environ 5,5) est inclus dans la zone de virage du rouge de méthyle (4,2 – 6,2) alors le rouge de méthyle est le plus convenable.</p> | 0.5 | | | | | | | | | | |
| 4.1 | $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$ | 0.5 | | | | | | | | | | |
| 4.2 | $K_R = 10^{\Delta \text{p}K_a} = 10^{-4,8} = 1,58 \times 10^{-5}$ | 0.5 | | | | | | | | | | |
| 4.3 | $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$ <table border="0" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding-right: 20px;">Etat initial</td> <td style="padding-right: 20px;">C_s</td> <td style="padding-right: 20px;">solvant</td> <td style="padding-right: 20px;">-</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Etat d'équilibre</td> <td>$C_s - x$</td> <td>solvant</td> <td>x</td> <td>x</td> </tr> </table> $K_R = K_R = K_f = \frac{[\text{NH}_4^+]x[\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x^2}{C_s - x} = 1,58 \times 10^{-5}$ <p>$K_R \ll 10^{-4}$ $C_s - x = C_s = 0,011$ ($[\text{NH}_4^+] = x$ est négligeable devant C_s).</p> $\frac{x^2}{C_s} = \frac{x^2}{0,011} = 1,58 \times 10^{-5}; x = 4,17 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.$ | Etat initial | C_s | solvant | - | - | Etat d'équilibre | $C_s - x$ | solvant | x | x | 1 |
| Etat initial | C_s | solvant | - | - | | | | | | | | |
| Etat d'équilibre | $C_s - x$ | solvant | x | x | | | | | | | | |

| | | |
|-----|--|-----|
| | $\text{pH} = 14 + \log[\text{HO}^-] = 14 + \log 4,17 \times 10^{-4} = 10,62.$ | |
| 4.4 | $\alpha = \frac{n(\text{NH}_3)_{\text{dissocié}}}{n(\text{NH}_3)_{\text{initial}}} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{4,17 \times 10^{-4}}{0,011} = 0,038$ <p>ou 3,8 %.</p> | 0.5 |

| Exercice 3 (6 points) | | |
|----------------------------------|---|----------------|
| Identification d'un ester | | |
| Partie de la Q. | Corrigé | Note |
| 1.1 | Ester ayant l'odeur d'Ananas : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$ | 0.5 |
| 1.2 | Ester ayant l'odeur de Banane : $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3$ $\begin{array}{ccc} \parallel & & \\ \text{O} & & \text{CH}_3 \end{array}$ | 0.5 |
| 2 | La formule générale d'un ester saturé et non cyclique est $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ La loi des proportions définies permet d'écrire : $\frac{12n}{62,1} = \frac{2n}{10,3} = \frac{2 \times 16}{27,6} \quad n = 6$ La formule moléculaire de (E) est: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ | 0.5 |
| 3.1 | La formule générale d'un alcool saturé et non cyclique est $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ Puisque $n=4$; formule moléculaire de (B) : $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ Il reste pour l'acide (A) : $6 - 4 = 2$ atomes de carbone La formule générale de l'acide (A) : $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$; $n=2$ donc (A) : $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ | 1 |
| 3.2 | $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ acide éthanoïque | 0.5 |
| 3.3.1 | L'oxydation de (B) donne un composé (C) qui donne un précipité jaune orangé en présence de DNPH ainsi (C) pourrait être un aldéhyde ou une cétone. Puisque (C) ne réagit pas avec le réactif de Schiff, (C) est une cétone. (C) : $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ butanone | 1 |
| 3.3.2 | L'oxydation de (B) donne une cétone, donc (B) est un alcool secondaire. (B) : $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ butan-2-ol (E) : $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ Ethanoate de 1-méthylpropyle $\begin{array}{ccc} \parallel & & \\ \text{O} & & \text{CH}_3 \end{array}$ | 1 |
| 4 | a. Vrai : Par élimination de l'un des produits formés, l'équilibre se déplace dans le sens de formation de ce produit et par suite le rendement augmente dans ce sens (principe de Le Chatelier). b. Faux : car le catalyseur est un facteur cinétique et non pas un facteur d'équilibre il augmente la vitesse de la réaction directe et inverse également. | 0.5 0.5 |

