

**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)  
Réactions acido-basiques**

L'étiquette d'un flacon contenant une solution commerciale d'acide bromhydrique comporte, entre autres, les indications suivantes :

46 % en masse de HBr ; masse volumique :  $1,47 \text{ g.mL}^{-1}$ .

Dans cet exercice, on va faire une étude acido-basique d'une solution aqueuse diluée d'acide bromhydrique.

**Données :**

- $M(\text{HBr}) = 81 \text{ g.mol}^{-1}$ .
- $\text{pKa}(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$ .

**1- Dilution de la solution commerciale**

- 1.1- Montrer que la concentration molaire de la solution commerciale est  $C_0 = 8,35 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- 1.2- Décrire le mode opératoire à suivre, pour préparer 1 L d'une solution (S) en diluant 200 fois la solution commerciale.
- 1.3- Le pH de la solution (S) est égal à 1,38.
  - 1.3.1- Montrer que HBr est un acide fort.
  - 1.3.2- Écrire l'équation de sa réaction avec l'eau.

**2- Dosage d'une solution aqueuse d'ammoniac**

On ajoute, d'une façon progressive, la solution (S) dans un bécher contenant un volume  $V_b = 10,0 \text{ mL}$  d'une solution d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) de concentration  $C_b$  en présence d'un indicateur coloré convenable.

Le volume d'acide ajouté à l'équivalence est  $V_{aE} = 12 \text{ mL}$ .

- 2.1- Écrire l'équation de la réaction de dosage.
- 2.2- Justifier, à partir des espèces chimiques présentes à l'équivalence, le caractère acide de ce milieu.
- 2.3- Montrer que la concentration de la solution d'ammoniac est  $C_b = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- 2.4- Calculer le volume d'ammoniac gazeux nécessaire à la préparation de 1 L de la solution d'ammoniac de concentration  $C_b$ , sachant que le volume molaire gazeux est  $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$ .

### 3- Préparation d'une solution tampon

Déterminer le volume  $V_1$  de la solution (S) qu'il faut ajouter à un volume  $V_2 = 50$  mL de la solution d'ammoniac, de concentration  $C_b$ , pour préparer une solution tampon de  $\text{pH} = 9,0$ .

### Deuxième exercice (6 points)

#### Synthèse d'un ester

On dispose de deux flacons : l'un contient l'acide éthanoïque glacial (pur) et l'autre contient un liquide d'un composé organique pur à chaîne carbonée saturée et non cyclique qu'on note (A).

Cet exercice aborde l'identification du composé (A) puis sa réaction avec l'acide éthanoïque.

#### 1- Identification de la famille de (A)

Pour identifier la famille chimique du composé A, on réalise les expériences citées ci-dessous.

N° de l'expérience	Expérience	Résultat de l'expérience
1	(A) + métal sodium	Dégagement de gaz dihydrogène.
2	Chauffage d'un mélange de : (A) + chlorure de thionyle $\text{SOCl}_2$	Formation d'un composé organique (B) accompagnée de dégagement de deux gaz.

De plus, une étude du composé (B) montre que la molécule de (B) ne contient que de carbone, d'hydrogène et de chlore.

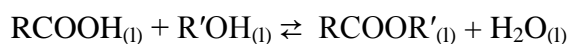
- 1.1- Interpréter le résultat de l'expérience 1.
- 1.2- Déduire de l'expérience 2 les familles chimiques possibles du composé (B).
- 1.3- Montrer que le composé (A) est un alcool de formule générale  $\text{C}_x\text{H}_{2x+2}\text{O}$ .

#### 2- Réaction d'estérification

On chauffe un mélange de 0,5 mol d'acide éthanoïque et d'un volume V du composé (A). On obtient, à l'équilibre, une quantité de 0,3 mol d'un ester E de formule moléculaire  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ .

**Données :**

- Masse volumique du liquide A est  $\mu = 0,78$  g / mL.
- Masses molaires atomiques en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  :  $M(\text{H}) = 1$  ;  $M(\text{O}) = 16$  et  $M(\text{C}) = 12$ .
- La constante d'équilibre K, associée à l'équation :



est égale à 4,12 si l'alcool est primaire et à 2,25 si l'alcool est secondaire.

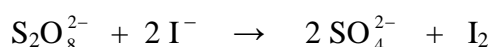
- 2.1- Déterminer la formule brute de l'alcool (A).
- 2.2- Ecrire les formules semi-développées possibles de l'ester (E).
- 2.3- Calculer le volume V du composé (A) qu'il faut utiliser pour que le mélange initial d'acide et d'alcool soit équimolaire.

- 2.4- Montrer que la constante de l'équilibre réalisé ci-avant est égale à 2,25.  
 2.5- Identifier l'alcool (A) et nommer l'ester (E).  
 2.6- On reprend l'étude réalisé ci – avant avec une seule modification : l'acide éthanoïque sera remplacé par l'anhydride éthanoïque.  
 Calculer la masse de l'ester E obtenu dans ce cas.

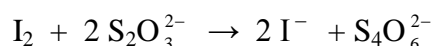
**Troisième exercice (7 points)**  
**Oxydation des ions iodure**

On prépare une solution (S) en mélangeant un volume de 100 mL d'une solution d'iodure de potassium ( $K^+ + I^-$ ) de concentration  $C_1 = 0,80 \text{ mol.L}^{-1}$  avec un volume de 100 mL d'une solution de peroxydisulfate de sodium ( $2 Na^+ + S_2O_8^{2-}$ ) de concentration  $C_2 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On observe une coloration brune qui s'intensifie avec le temps traduisant une réaction totale dont l'équation est :



À des dates différentes, on prélève un volume précis de la solution (S) et on dose le diiode formé, en présence d'empois d'amidon, à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium ( $2 Na^+ + S_2O_3^{2-}$ ) selon l'équation :



**Données :**

- $Fe^{2+}$  est un catalyseur de la réaction de formation de diiode.
- $M(Na_2S_2O_3, 5 H_2O) = 248 \text{ g.mol}^{-1}$ .

**1- Préparation de la solution de thiosulfate de sodium**

La solution de thiosulfate de sodium, utilisée pour doser le diiode, a été préparée en dissolvant une masse  $m = 25,0 \text{ g}$  de la poudre hydratée ( $Na_2S_2O_3, 5 H_2O$ ) dans l'eau distillée de telle façon à avoir une solution de volume  $V = 500,0 \text{ mL}$ .

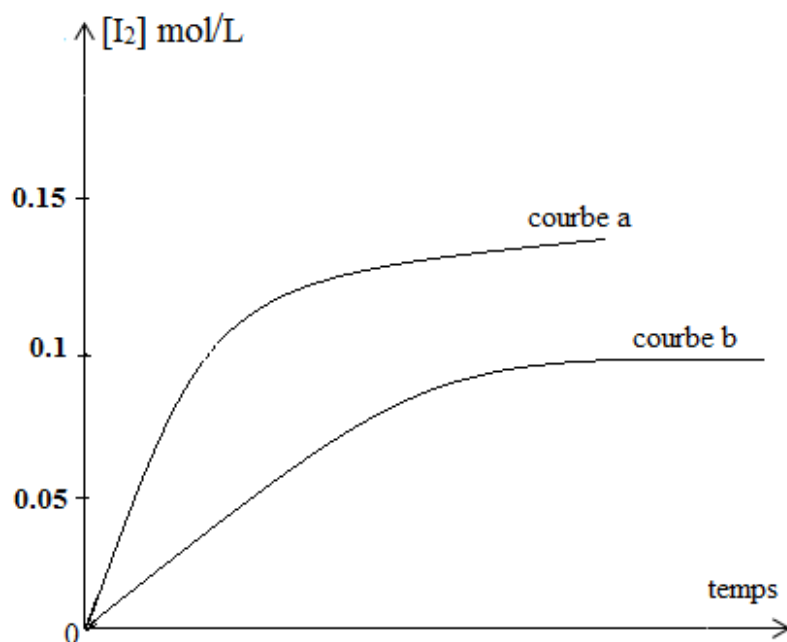
- 1.1- Citer le matériel indispensable pour réaliser cette préparation.
- 1.2- Calculer la concentration molaire C de cette solution.

**2- Dosage de diiode**

- 2.1- Proposer, en justifiant, un moyen expérimental pour arrêter la formation de diiode dans chaque volume prélevé avant de réaliser le dosage.
- 2.2- Préciser la variation de la couleur à l'équivalence.

**3- Étude cinétique**

- 3.1- On donne, ci-après, les allures de deux courbes a et b.  
 Choisir celle qui correspond à la variation de la concentration de diiode, dans la solution (S), en fonction du temps:  $[I_2] = f(t)$ . Justifier.



3.2- L'étude expérimentale montre que cette réaction se termine à  $t = 70$  min.

3.2.1- Définir le temps de demi-réaction

3.2.2- Choisir, en justifiant, parmi les trois propositions suivantes, celle qui convient au temps de demi-réaction :

$$t_{1/2} = 35 \text{ min} \quad ; \quad t_{1/2} > 35 \text{ min} \quad ; \quad t_{1/2} < 35 \text{ min}.$$

3.3- On note  $\Delta t$  l'intervalle de temps qui représente la fin de la réaction dans les mélanges réactionnels considérés dans le tableau ci-dessous.

Mélange réactionnel	Température du mélange	$\Delta t$
Mélange (1) : un volume V de la solution (S)	40°C	$\Delta t_1$
Mélange (2) : un volume V de la solution (S) + quelques mL d'une solution d'ions $\text{Fe}^{2+}$ ( sans variation notable du volume)	20°C	$\Delta t_2$

Vérifier si l'on pourrait comparer  $\Delta t_1$  et  $\Delta t_2$ .

الدورة الإستثنائية للعام ٢٠١٥	امتحانات الشهادة الثانوية العامة فرع العلوم العامة وعلوم الحياة	وزارة التربية والتعليم العالي المديرية العامة للتربية دائرة الامتحانات
	المادة : كيمياء	مشروع معيار التصحيح

### Premier exercice (7 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	La concentration est : $C_0 = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}} \text{ en L}} = \frac{m_{\text{soluté}}}{M \times V \times 10^{-3}} = \frac{m_{\text{solution}} \times \text{pourcentage}}{100 \times M \times V \times 10^{-3}} =$ $\frac{\mu \times V \times \text{pourcentage}}{M \times V \times 10^{-1}} = \frac{1,47 \times 46 \times 10}{81} = 8,35 \text{ mol.L}^{-1}.$	1
1.2	Dans une dilution, n(soluté) apporté ne change pas. $F = \frac{C_o}{C} = \frac{V}{V_o} = 200 ; \text{ d'où } V_o = \frac{1000}{200} = 5 \text{ mL.}$ <p>On prélève à l'aide d'une pipette jaugée de 5 mL, 5 mL de la solution commerciale. On les verse dans une fiole jaugée de 1 L contenant une certaine quantité d'eau distillée. On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On bouche la fiole et on la renverse pour homogénéiser la solution obtenue.</p>	1
1.3.1	La concentration de la solution (S) est $C_S = \frac{8,35}{200} = 0,041 \text{ mol.L}^{-1}$ . - $\log C_S = -\log 0,041 = 1,38 = \text{pH}$ de la solution. HBr est donc un acide fort.	0.75
1.3.2	L'équation de la réaction de HBr avec l'eau est : $\text{HBr} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Br}^-$	0.5
2.1	L'équation de la réaction de dosage est : $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	0.5
2.2	À l'équivalence, les espèces majoritaires, autre que l'eau, sont $\text{NH}_4^+$ et $\text{Br}^-$ . $\text{Br}^-$ est un ion spectateur, tandis que $\text{NH}_4^+$ est un acide qui réagit avec l'eau pour rendre le milieu acide.	0.5
2.3	À l'équivalence, le nombre de moles de $\text{NH}_3$ dans 10 mL de la solution d'ammoniac est égal au nombre de moles de $\text{H}_3\text{O}^+$ dans $V_{aE}$ : $C_b \times V_b = C_a \times V_{aE}$ $C_b = \frac{0,041 \times 12}{10} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$	0.75
2.4	Le volume de l'ammoniac nécessaire pour préparer 1 L de la solution d'ammoniac est $V = n \times V_m = 0,05 \times 24 = 1,20 \text{ L}$ .	0.5
3	Pour chercher le volume nécessaire à la préparation de la solution tampon, il faut que $\text{H}_3\text{O}^+$ soit le réactif limitant. D'après l'équation de la réaction (partie 2.1), on a :	

	$\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	
Etat initial	$\text{Cb} \times \text{V}_2$ $\text{C}_S \times \text{V}_1$ -      solvant	
Solution obtenue	$\text{Cb} \times \text{V}_2 - \text{C}_S \times \text{V}_1$ 0 $\text{C}_S \times \text{V}_1$ solvant	
On applique la relation : $\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^]}$		
En divisant par le volume total on obtient les concentrations de ces deux espèces :		
$9 = 9,2 + \log \frac{0,05 \times 50 - 0,041 \text{V}_1}{0,041 \text{V}_1}$		
$\log \frac{0,05 \times 50 - 0,041 \text{V}_1}{0,041 \text{V}_1} = -0,2 ; \frac{0,05 \times 50 - 0,041 \text{V}_1}{0,041 \text{V}_1} = 0,63.$		
On tire $\text{V}_1 = 36,7 \text{ mL}$		
		<b>1.5</b>

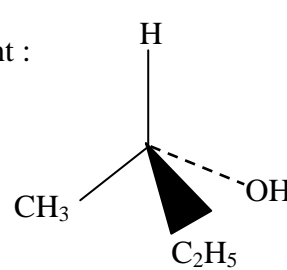
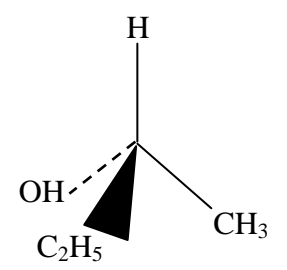
### Deuxième exercice (6 points) (S.G)

Question	Réponse	Note
1.1	(A) joue le rôle d'un acide car sa réaction avec le métal sodium a libéré le gaz dihydrogène.	0.5
1.2	D'après le test 2, (A) peut être un alcool ou un acide carboxylique. Donc le composé B peut être un chlorure d'alkyle ( chloroalcane) ou un chlorure d'acyle.	0.5
1.3	D'après l'étude du composé (B), (B) ne peut être qu'un chlorure d'alkyle et par conséquent le composé (A) est un alcool à chaîne carbonée saturée non cyclique de formule générale $\text{C}_x\text{H}_{2x+2}\text{O}$ .	0.5
2.1	D'après la conservation de la matière : $n(\text{atome de C}) \text{ dans l'alcool} = n(\text{atome de C}) \text{ dans l'ester} - n(\text{atome de C}) \text{ dans l'acide} = 3$ . Donc la formule brute de (A) est $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ .	0.75
2.2	Les formules semi-développées possibles de l'ester (E) sont : $\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ et $\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ .	0.5
2.3	$n(\text{A}) \text{ initial} = \frac{m(\text{A}) \text{ initiale}}{M(\text{A})} = \frac{\mu(\text{A}) \cdot V}{M(\text{A})} = 0,5$ ; d'où $V = \frac{60 \times 0,5}{0,78} = 38,5 \text{ mL}$ .	0.75
2.4	$\text{RCOOH}_{(l)} + \text{R}'\text{OH}_{(l)} \rightleftharpoons \text{RCOOR}'_{(l)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	
	Etat initial      0,5 mol      0,5 mol      -      -	
	Etat d'équilibre      0,2 mol      0,2 mol      0,3 mol      0,3 mol	1
	$K = \frac{[\text{RCOOH}][\text{R}'\text{OH}]}{[\text{RCOOR}'][\text{H}_2\text{O}]} = \dots = \frac{0,3 \times 0,3}{0,2 \times 0,2} = 2,25$	
2.5	Comme la constante K est égale à 2,25, (A) est un alcool secondaire de formule $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$ ; c'est le propan-2-ol. Le nom de l'ester est l'éthanoate de 1-méthyléthyle.	0.75
2.6	Lorsque l'anhydride éthanoïque remplace l'acide éthanoïque, la réaction d'estérification devient totale et n (ester) obtenu sera égal à 0,5 mol. $m(\text{ester}) \text{ obtenue} = n(\text{ester}) \cdot M(\text{ester}) = 0,5 \cdot 88 = 44 \text{ g}$ .	0.75

### Troisième exercice (7 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	Matériel indispensable : balance de précision, fiole jaugée de 500 mL, spatule, verre de montre et entonnoir.	<b>1.25</b>
1.2	Concentration de cette solution : $C = \frac{n(\text{soluté})_{\text{introduit}}}{V(\text{solution})} = \frac{m(\text{soluté})_{\text{introduit}}}{M(\text{soluté}) \times V(\text{solution})} = \frac{25}{248 \times 0,5} = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$	<b>0.75</b>
2.1	Dans le but de bloquer la réaction de formation de diiode, on verse le volume prélevé dans de l'eau glacée. Ce choix diminue d'une façon brusque la température ainsi que la concentration des réactifs ; ce qui rend la vitesse de la réaction presque nulle et la réaction sera bloquée.	<b>0.75</b>
2.2.	A l'équivalence, La couleur du milieu passe de la coloration bleue à l'incolore, à une goutte près.	<b>0.5</b>
3.1	- Réactif limitant : $R_{I^-} = \frac{n(I^-)_{\text{initial}}}{2} = \frac{C_1 \cdot V_1}{2} = \frac{0,80 \times 0,1}{2} = 0,04 .$ $R_{S_2O_8^{2-}} = \frac{n(S_2O_8^{2-})_{\text{initial}}}{1} = C_2 \cdot V_2 = 0,20 \cdot 0,1 = 0,02.$ $R_{S_2O_8^{2-}} < R_{I^-} ; S_2O_8^{2-} \text{ est le réactif limitant.}$ <p>D'autre part, <math>n(I_2)</math> formé à la fin de la réaction = <math>n(S_2O_8^{2-})_{\text{initial}} = 0,02 \text{ mol.}</math>  D'où <math>[I_2]</math> à la fin = <math>\frac{0,02}{0,2} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}</math>  Comme la courbe (a) a dépassé la valeur de 0,1, donc la courbe (b) correspond à la variation <math>[I_2] = f(t)</math>.</p>	<b>1.5</b>
3.2.1	Temps de demi-réaction : c'est le temps au bout duquel la quantité du réactif limitant sera réduite à sa moitié.	<b>0.5</b>
3.2.2	$t_{1/2} < 35 \text{ min}$ , car la vitesse de la réaction diminue au cours du temps et par conséquent la transformation de la 1 <sup>ère</sup> moitié de la quantité du réactif limitant prend un temps plus petit que celle de la 2 <sup>ème</sup> moitié.	<b>0.75</b>
3.3	En passant du mélange 1 au mélange 2 : <ul style="list-style-type: none"> <li>- les concentrations des réactifs sont les mêmes.</li> <li>- la température s'abaisse et la vitesse de la réaction diminue.</li> <li>- Les ions <math>Fe^{2+}</math> catalysent le mélange 2 et la vitesse de la réaction augmente.</li> </ul> Donc, on ne peut pas comparer $\Delta t_1$ et $\Delta t_2$ car chaque facteur cinétique fait varier la vitesse dans un sens opposé à l'autre.	<b>1</b>

## Deuxième exercice (6 points) (S.V)

Question	Réponse	Note										
1.1	(A) joue le rôle d'un acide car sa réaction avec le métal sodium a libéré le gaz dihydrogène.	<b>0.5</b>										
1.2	D'après le test 2, (A) peut être un alcool ou un acide carboxylique. Donc le composé B peut être un chlorure d'alkyle ( chloroalcane) ou un chlorure d'acyle.	<b>0.5</b>										
1.3	D'après l'étude du composé (B), (B) ne peut être qu'un chlorure d'alkyle et par conséquent le composé (A) est un alcool à chaîne carbonée saturée non cyclique de formule générale $C_xH_{2x+2}O$ .	<b>0.5</b>										
2.1	D'après la conservation de la matière : $n(\text{atome de C}) \text{ dans l'alcool} = n(\text{atome de C}) \text{ dans l'ester} - n(\text{atome de C}) \text{ dans l'acide} = 4$ . Donc la formule brute de (A) est $C_4H_{10}O$ .	<b>0.75</b>										
2.2	Les formules semi-développées possibles de l'ester (E) sont : $CH_3 - COO - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$ ; $CH_3 - COO - CH_2 - CH(CH_3)_2$ . $CH_3 - COO - C(CH_3)_3$ ; $CH_3 - COO - CH(CH_3) - CH_2 - CH_3$ .	<b>1</b>										
2.3	$RCOOH_{(l)} + R'OH_{(l)} \rightleftharpoons RCOOR'_{(l)} + H_2O_{(l)}$ <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 20%;">Etat initial</td> <td style="width: 15%;">0,5 mol</td> <td style="width: 15%;">0,5 mol</td> <td style="width: 15%;">-</td> <td style="width: 15%;">-</td> </tr> <tr> <td>Etat d'équilibre</td> <td>0,2 mol</td> <td>0,2 mol</td> <td>0,3 mol</td> <td>0,3 mol</td> </tr> </table> $K = \frac{[RCOOH].[R'OH]}{[RCOOR'].[H_2O]} = \dots = \frac{0,3 \times 0,3}{0,2 \times 0,2} = 2,25$	Etat initial	0,5 mol	0,5 mol	-	-	Etat d'équilibre	0,2 mol	0,2 mol	0,3 mol	0,3 mol	<b>1</b>
Etat initial	0,5 mol	0,5 mol	-	-								
Etat d'équilibre	0,2 mol	0,2 mol	0,3 mol	0,3 mol								
2.4	Comme la constante K est égale à 2,25, (A) est un alcool secondaire de formule $CH_3 - CH(OH) - CH_2 - CH_3$ . C'est le butan-2-ol. Le nom de l'ester est l'éthanoate de 1-méthylpropyle.	<b>1</b>										
2.5	Les deux énantiomères sont : <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div>	<b>0.75</b>										