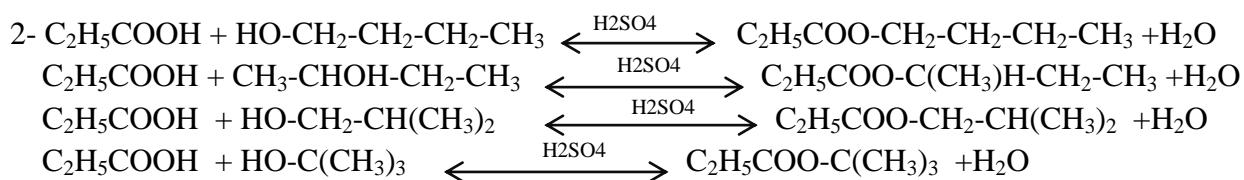
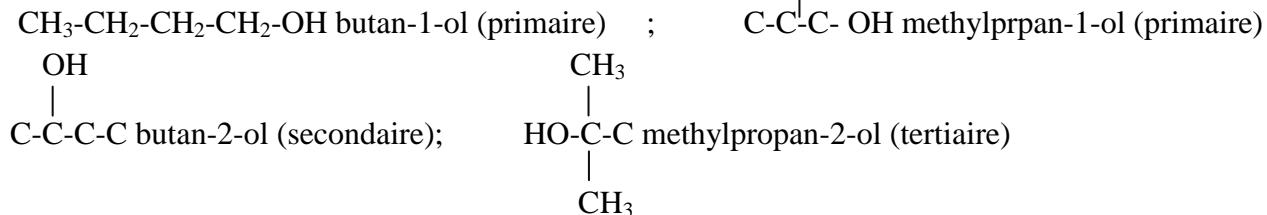


Barème

Première Exercice (7points)

A-Alcools: isoméries et classes



3-c'est une réaction lente, athermique réversible.

4-pour un mélange équimolaire acide alcool, le rendement d'une réaction d'estérification est 67% pour un alcool primaire, 60% pour un alcool secondaire et de 1 à 5% pour un alcool tertiaire.

5-a- la réaction étant athermique, le chauffage joue un rôle cinétique. En augmentant la température qui est un facteur cinétique, la vitesse de la réaction augmente.

Le type de catalyse est homogène car les réactifs et le catalyseur qui est l'acide sulfurique forment une seule phase liquide.

b- l'alcool tertiaire résiste à l'estéification ($R=1-5\%$), il subit une déshydratation donnant un alcène qui décolore une solution de brome, d'où (A) est le methylpropan-2-ol $\text{HO-C(CH}_3)_3$

B-II

1-B est un alcool secondaire car il donne avec $K_2Cr_2O_7$ une cétone (par oxydation en présence d'un oxydant) son groupe est $-OH$ hydroxyle)

2- C est isomère non ramifié de A c. à. d. alcool primaire linéaire $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$

a- par oxydation d'un alcool primaire on peut obtenir 2 produits aldéhyde ou acide carboxylique.

X avec DNPH donne un test (+) qui identifie les groupes carbonyle.

X avec Tollens test (+). Alors c'est un aldéhyde de formule R-CHO X= CH₃-CH₂-CH₂-CHO.

Y avec DNPH donne un test (-) et avec Tollens test (-) alors c'est acide carboxylique

donc : C=butan-1-ol : X=butanal : Y=acide butanoïque

$$\text{b-CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CHO} + 2\text{Ag(NH}_3\text{)}_2 + 3\text{HO}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-COO}^- + 2\text{Ag(s)} + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{butanal} + \text{DNPH} \longrightarrow \text{précipité jaune orange}$$

butanal + reactif de tollens \longrightarrow miroir d'argent

Deuxième exercice (7.5 points)

Etude de la cinétique d'une réaction chimique

I-1 a l'aide d'une éprouvette graduée de 5mL prendre 5mL de la solution d'acide sulfurique et le verser dans une fiole jaugée de 250 ml, remplie à moitié d'eau. A l'aide d'une pipette de 10ml munie d'une propipette prélever 10 ml de la solution de KI et le verser dans la fiole et agiter. A l'aide d'une pipette de 10ml munie d'une propipette prélever 10 ml de la solution H_2O_2 et le verser le dans la fiole puis ajouter de l'eau jusqu'au trait de jauge.

$$\begin{aligned} 2- n H_2O_2 &= C_1 V_1 = 6.10^{-3} \text{ mol} & R H_2O_2 &= 6.10^{-3} / 1 = 6.10^{-3} \\ n I^- &= n KI = C_2 V_2 = 20.10^{-3} \text{ mol} & R I^- &= 20.10^{-3} / 2 = 10.10^{-3} \\ n H^+ &= H_2SO_4 \cdot 2 = 2. C_3 V_3 = 20.10^{-3} & R H^+ &= 20.10^{-3} / 1 = 10.10^{-3} \end{aligned}$$

H_2O_2 est le réactif limitant car il possède le plus petit rapport.

$$2 - [H_2O_2]_0 = n H_2O_2 / V_{\text{total}} = 6.10^{-3} / 250.10^{-3} = 24.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$
$$[I^-] = [H^+] = 80.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

II-1-pipette de 20ml, propipette, Erlenmeyer de 100ml, aimant, agitateur magnétique, burette graduée de 25mL, support.

2-une réaction de dosage est totale, rapide, unique et spontanée.

3-l'amidon est un indicateur. En présence d' I_2 il donne une coloration bleue qui disparaît à l'équivalence indiquant la disparition de I_2 .

4- à l'addition de l'eau (dilution) fait diminuer la concentration des réactifs, qui est un facteur cinétique, ce qui fait diminuer la vitesse de réaction. D'autre part, l'eau étant froide fait diminuer la température, qui est un facteur cinétique, ce qui fait diminuer la vitesse. D'où la température d'eau froide bloque la réaction dans le prélèvement dosé.

5-à l'équivalence les réactifs sont mélangés dans le rapport stoechiométrique.

$$n(I_2) \text{ dosé} = n(S_2O_3^{2-}) \text{ versé} / 2 \quad \text{or} \quad n(I_2) \text{ dosé} = n_t(I_2) = [I_2]_t \cdot V \text{ dosé} \quad \text{et} \quad n(S_2O_3^{2-}) \text{ versé} = C' V'$$
$$\text{on trouve } [I_2]_t = 2.5.10^{-3} V'$$

-d'après l'équation 1 : à t ?, $[I_2]_{\text{max}} = [H_2O_2]_0 = 24.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ d'où $V'_{\text{max}} = 9,6 \text{ mL}$

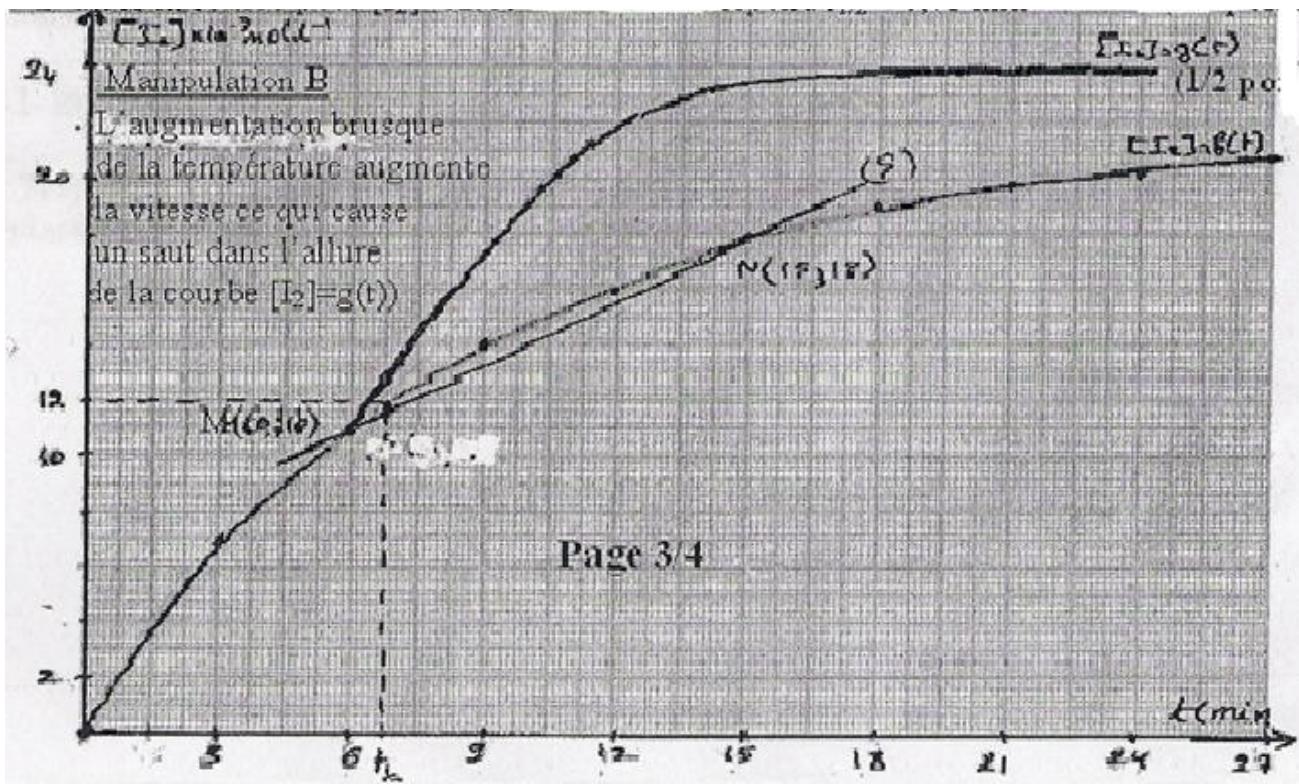
III-1-courbe $[I_2] = f(t)$

2- $V_{t_1-t_2}(I_2) = \Delta [I_2] / \Delta t$, c'est la pente de la sécante (S) coupant la courbe en deux points d'abscisses respectives t_1, t_2 .

Prendre 2 points M et N sur (S), alors $V_{t_1-t_2}(I_2) = Y_M - Y_N / X_M - X_N = 0,8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
 $V_{t_1-t_2}(I^-) = 2 V_{t_1-t_2}(I_2) = 1,6.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \text{min}^{-1}$.

3-la concentration des réactifs est un facteur cinétique, au cours du temps cette concentration diminue d'où la vitesse de formation de I_2 diminue.

4-le temps de demi-réaction est le temps nécessaire pour former la moitié de $[I_2]_{\text{max}}$.
d'après la courbe pour $[I_2] = 12.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ correspond $t_{1/2} = 6.75 \text{ min}$.



Troisième exercice (5.5 points)

I-1d'après l'équation , d'état de gaz parfait : $P_0 = n_0 RT/V$
on trouve $P_0 = 3,01 \cdot 10^5 \text{ Pa} \sim 3 \text{ atm}$

2-	$\text{CO}_{2(g)}$	$+ \text{C}_{(s)}$	\longleftrightarrow	$2\text{CO}_{(g)}$
t_0	n_0	n		0
t_0	P_0	-		0
t_{eq}	$n_0 - 0,5x$	$n - 0,5x$		x
t_{eq}	$P_0 - 0,5P_x$	-		P_x

$$3- K_p = (P_{\text{CO}})^2 / P_{\text{CO}_2} ; \quad K_p = P_x^2 / (P_0 - 0,5P_x) ; \quad 2P_x^2 + 7,5P_x - 45,42 = 0$$

on trouve (pour $0 < P_x < 2P_0$) $P_x = P(\text{CO}) = 3,23 \text{ atm}$

$$4- P_{\text{CO}_2} = P_0 - 0,5P_x = 1,385 \text{ atm} \quad \text{et} \quad P_t = 1,385 + 3,23 = 4,615 \text{ atm}$$

$$5- X(\text{CO}_2) = P(\text{CO}_2) / P_t = 0,3 \quad \text{et} \quad X(\text{CO}) = 1 - 0,3 = 0,7$$

$$M = \sum X_i M_i \quad ; \quad M = (0,3 \cdot 44) + (0,7 \cdot 28) ; \quad M = 32,8 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$d = M / M_{\text{air}} \quad ; \quad d = 1,13$$

$$6- Q = [\text{CO}]^2 / [\text{CO}_2] \quad Q = n^2 \text{co} / n_{\text{CO}_2} \cdot V \quad \text{et à l'équilibre} \quad Q = K_c$$

d'après la loi d'action de masse :

a-Si on augmente le volume du système (T et n constantes) alors Q diminue. Le système se déplace dans le sens direct pour augmenter Q.

b- Si on introduit de carbone solide de volume négligeable, Q n'est pas affecté aussi le système qui reste en équilibre.

II-1-en écrivant les expressions de K_c , $K'c$ et $K''c$ on trouve $K''c = K'c/K_c$

2-traitement : le traitement par O_2 (respiration artificielle) pousse le système à se déplacer dans le sens indirecte transformant $HbCO$ en HbO_2 .