

@aliwehbedu

- ان هذا النموذج خاص اعد بشكل تطوعي.
- لا توجد صفة رسمية لهذا النموذج.
- تحية شكر للاستاذة زينب الحسن وللستاذ مازن حيدر على جهودهما في انجاز هذا العمل.
- تم وضع اسس التصحيح بعد معالجة بعض النقاط والملاحظات.

Exercice 1

Dismutation de l'ion thiosulfate

La réaction de dismutation de l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ en milieu acide est une transformation lente.

L'équation de la réaction est: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{S}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

La solution, incolore au départ, s'opacifie progressivement à cause de la formation de soufre colloïdal.

Dans le but d'étudier la cinétique de cette réaction lente et totale, on réalise l'expérience suivante à température constante.

Dans un bécher de 200 mL, placé sur une feuille de papier marquée d'une croix, on introduit un volume $V_2 = 40$ mL de solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration $C_2 = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, un volume $V_3 = 20$ mL d'eau distillée. On y verse alors un volume $V_1 = 40$ mL d'une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cl}^-$) de concentration $C_1 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et on déclenche en même temps le chronomètre. On arrête le chronomètre au moment où la croix n'est plus visible à travers la solution troublée.

On détermine la concentration des ions thiosulfate au cours du temps et on calcule, à chaque instant donné, la quantité de matière en soufre. Les résultats sont regroupés dans le **Document-1**.

t(s)	0	20	40	60	80	100	130	160	200
n(S) mmol	0	3,4	5,4	6,7	7,6	8,2	8,8	9,2	9,5

Document-1

1. Étude préliminaire

- 1.1. Calculer les concentrations initiales des réactifs.
- 1.2. Identifier le réactif limitant.
- 1.3. Déduire la quantité de matière de soufre à la fin de la réaction.
- 1.4. Préciser si l'ion H_3O^+ sert-il de catalyseur de cette réaction.

2. Étude cinétique de la réaction

- 2.1. Tracer la représentation graphique $n(\text{S}) = f(t)$ avec les échelles :

En abscisses : 1 cm correspond à 20 s; en ordonnées : 1 cm correspond à 1 mmol

- 2.2. Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

- 2.3. La vitesse de formation de soufre à $t = 40$ s est $7,8 \times 10^{-4} \text{ mmol.s}^{-1}$.

- 2.3.1. Choisir la bonne réponse.

La vitesse de disparition des ions H_3O^+ à la même instant t en mmol.s^{-1} est :

- a) $V_{\text{H}_3\text{O}^+} = 7,8 \times 10^{-4}$ b) $V_{\text{H}_3\text{O}^+} = 15,6 \times 10^{-4}$ c) $V_{\text{H}_3\text{O}^+} = -15,6 \times 10^{-4}$.

- 2.3.2. Comparer la vitesse initiale de la réaction à celle de formation de soufre à $t = 40$ s. Justifier.

3. Facteurs cinétiques

Pour étudier la cinétique de cette réaction, on prépare à la même température θ , quatre mélanges A, B, C et D dont la composition est donnée dans le **Document-2**. t représente la durée d'opacification dans chaque mélange.

	Mélange A	Mélange B	Mélange C	Mélange D
Solution de $(\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-)$; $\text{C}_1 = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$.	$\text{V}_1 = 5 \text{ mL}$	$\text{V}_1 = 5 \text{ mL}$	$\text{V}_1 = 5 \text{ mL}$	$\text{V}_1 = 5 \text{ mL}$
Solution de $(2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-})$; $\text{C}_2 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$	$\text{V}_2 = 5 \text{ mL}$	$\text{V}_2 = 15 \text{ mL}$	$\text{V}_2 = 25 \text{ mL}$	$\text{V}_2 = 45 \text{ mL}$
Eau distillée	$\text{V}_3 = 40 \text{ mL}$	$\text{V}_3 = 30 \text{ mL}$	$\text{V}_3 = 20 \text{ mL}$	$\text{V}_3 = 0 \text{ mL}$
t (s)	381	227	45	26

Document-2

3.1. Indiquer le rôle de l'eau dans le mélange réactionnel.

3.2. Interpréter l'évolution de la durée d'opacification du mélange (A) au mélange (D).

Exercice 2

Synthèse d'un ester

Le propanoate d'alkyle de formule moléculaire $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ fournit d'un arôme. C'est un ester obtenu à partir d'un acide carboxylique A et d'un alcool B.

L'équation de la réaction de synthèse de l'ester s'écrit : $(\text{A}) + (\text{B}) \rightleftharpoons (\text{E}) + \text{H}_2\text{O}$



Donnée:

A partir d'un mélange initial équimolaire d'un acide carboxylique et d'un alcool, le rendement à l'équilibre est : 67% si l'alcool est primaire et 60% si l'alcool est secondaire.

1. Etude de l'acide carboxylique.

1.1. Montrer que la chaîne carbonée de l'acide carboxylique (A) est saturée ouverte.

1.2. Ecrire la formule semi-développée de cet acide.

1.3. Encadrer et nommer son groupe fonctionnel.

1.4. Donner le nom de cet acide.

2. Réaction d'estérification

Dans le but de préparer l'ester (E), on procède de la façon suivante :

- On mélange 0,20 mol de l'acide (A) et 0,20 mol de l'alcool (B), en présence d'acide sulfurique.
- On chauffe à reflux pendant 60 min pour atteindre l'équilibre.
- On extrait l'ester (E) du milieu réactionnel, on la purifie et on la pèse ; on trouve une masse m qui correspond à 0,12 mol

Document-1

2.1. Dédurre du mode opératoire, décrit ci-haut, une caractéristique de cette réaction.

2.2. Indiquer le rôle du chauffage à reflux.

2.3. Déterminer le rendement de cette réaction.

2.4. Proposer deux moyens expérimentaux qui aident à l'augmentation du rendement de cette réaction. (sans changer la nature chimique des réactifs).

2.5. Préciser la classe de l'alcool (B).

@aliwehbedu

3. Identification of alcohol (B)

- 3.1. Show that the molecular formula of this alcohol is $C_5H_{12}O$.
- 3.2. Write the possible condensed structural formulas of this alcohol.
- 3.3. Give the name of this alcohol knowing that its carbon chain is branched.
- 3.4. Justify that the molecule of (B) is chiral. Represent according to Cram the two enantiomers of (B) (Only for LS).
- 3.5. Identify the ester (E).

@aliwehbedu

Exercise 3

Solution of sodium ethanolate

Sodium ethanolate is an organic compound, with the formula C_2H_5ONa . It is a yellowish powder that is soluble in polar solvents like ethanol and water. Sodium ethanolate is used as a strong base in organic synthesis. The ethanolate ion $C_2H_5O^-$ reacts with water according to a total reaction whose equation is:



Given: We work at temperature $t = 25^\circ C$ and $pK_w = 14$

C_2H_5OH (conjugate acid of the strong base) are indifferent in water

1. Aqueous solution of sodium ethanolate

A solution (S) of sodium ethanolate with a concentration $C_b = 6.3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ is available. The measured pH is 11.8.

- 1.1. Calculate the concentration of HO^- ions in the solution.
- 1.2. Verify that the ethanolate ion is a strong base.
- 1.3. The solution (S) is diluted 10 times to prepare a solution (S_1) of pH_1 . Determine pH_1 .

2. pH-metric titration

A student of the third scientific secondary year carried out the titration according to **Document-1**.

- He prepares a dilute solution (S_a) of hydrochloric acid with a concentration $C_a = 0.01 \text{ mol.L}^{-1}$ from a commercial solution with a concentration $C_0 = 2 \text{ mol.L}^{-1}$.
- He fills a 25 mL burette with the hydrochloric acid solution (S_a).
- He places a volume $V_b = 20.0 \text{ mL}$ of the ethanolate solution (S) in a 200 mL beaker.
- He immerses the electrode of the pH meter in the beaker then adds 40 mL of water so that it is well immersed.
- He adds the acid solution, milliliter by milliliter, noting the pH value with each addition.

Document-1

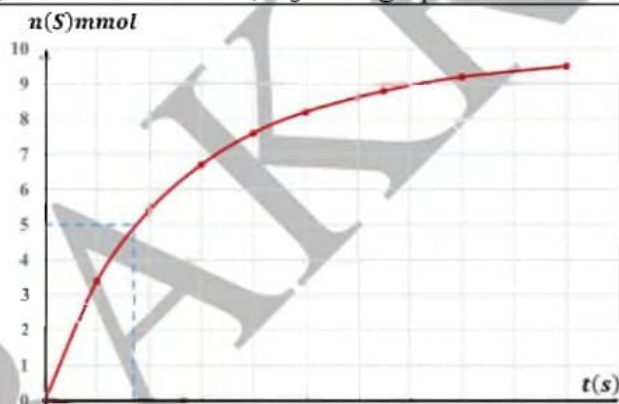
- 2.1. Choose, with justification, of the following three sets, the one that is suitable for carrying out, with precision, the dilution of the commercial solution of hydrochloric acid.

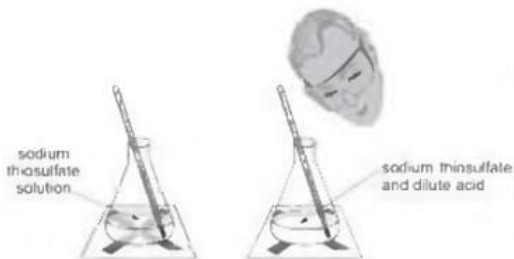
Set (a)	Set (b)	Set (c)
- 50 mL beaker	- 50 mL beaker	- 50 mL beaker
- 1000mL Erlenmeyer flask	- 1000 mL volumetric flask	- 1000 mL volumetric flask
- 5 mL volumetric pipette	- 5 mL volumetric pipette	- 5 mL graduated pipette

- 2.2. Write the equation of the titration reaction.
- 2.3. Determine the concentration C_b of the solution (S), knowing that the volume of the acid added to reach the equivalence is $V_{aE} = 13 \text{ mL}$.
- 2.4. Justify from the chemical species present in the solution obtained at equivalence, that the pH_E is equal to 7.
- 2.5. Specify whether the addition of water to the beaker has an effect on the experimental result of the titration.
- 2.6. Determine the pH of the solution obtained for a volume of added acid $V_a = 25 \text{ mL}$.

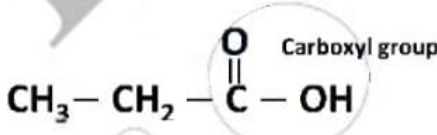
Epreuve (1)_ 2023

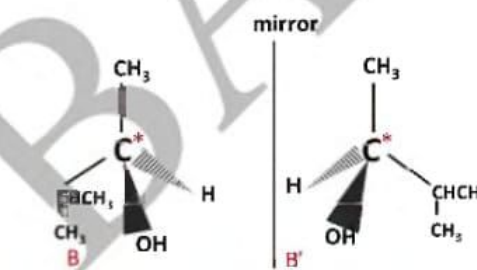
Exercice 1 – 7 points

Partie	Répondre	Note
1.1	<p>Le mélange est un cas de dilution. Lors du mélange, le nombre de moles de soluté est conservé : So $n(\text{soluté})$ avant de mélanger = $n(\text{soluté})$ après mélange $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$ $n_o(H_3O^+) = n_o(HCl) = C_1V_1 = 1 \times 40 \times 10^{-3} = 40 \times 10^{-3} \text{ mol}$ $[H_3O^+]_o = \frac{n_o(H_3O^+)}{V_{total}} = \frac{40 \times 10^{-3}}{(40+20+40) \times 10^{-3}} = 0.4 \text{ mol.L}^{-1}$</p> <p>$Na_2S_2O_3 \rightarrow 2Na^+ + S_2O_3^{2-}$ $n_o(S_2O_3^{2-}) = n_o(Na_2S_2O_3) = C_2V_2 = 0.25 \times 40 \times 10^{-3} = 10 \times 10^{-3} \text{ mol}$ $[S_2O_3^{2-}]_o = \frac{n_o(S_2O_3^{2-})}{V_{total}} = \frac{10 \times 10^{-3}}{(40+20+40) \times 10^{-3}} = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$</p>	0.75
1.2	<p>$R(H_3O^+) = \frac{n_o(H_3O^+)}{2} = \frac{40 \times 10^{-3}}{2} = 20 \times 10^{-3}$ $R(S_2O_3^{2-}) = \frac{n_o(S_2O_3^{2-})}{1} = 10 \times 10^{-3}$ $R(H_3O^+) > R(S_2O_3^{2-})$ donc $S_2O_3^{2-}$ est le réactif limitant</p>	0.5
1.3	<p>Par rapports stoechiométriques : $\frac{n(S)_\infty}{1} = \frac{n_o(S_2O_3^{2-})}{1}$ then $n(S)_\infty = 10 \times 10^{-3} \text{ mol}$</p>	0.5
1.4	<p>Un catalyseur est une substance qui accélère la réaction sans être elle-même modifiée. Dans cette réaction, H_3O^+ était un réactif, il est consommé pendant la réaction (nous le savions car il n'apparaissait pas comme l'un des produits dans l'équation) Ainsi, dans cette réaction, H_3O^+ n'agit pas comme catalyseur.</p>	0.5
2.1		1
2.2	<p>Le temps de demi de réaction : $t_{1/2}$ est le temps nécessaire pour que la quantité de produit (S) atteigne la moitié de sa valeur maximale. $n(S)_{t_{1/2}} = n(S)_\infty / 2 = \frac{10 \times 10^{-3}}{2} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ Graphiquement cela correspond à $t_{1/2} \sim 32 \text{ s}$</p>	0.75
2.3.1	<p>Par rapports stoechiométriques : $\frac{r(S)_{40}}{1} = \frac{r(H_3O^+)_{40}}{2}$ So $r(H_3O^+)_{40} = 2 \times r(S)_{40} = 2 \times 7.8 \times 10^{-4} = 15.6 \times 10^{-4} \text{ mmol.s}^{-1}$ Donc la réponse est c</p>	0.75
2.3.2	<p>Par rapports stoechiométriques : $r(\text{reaction})_{40} = \frac{r(S)_{40}}{1}$</p>	0.75

	$r(\text{reaction})_{40} = r(S)_{40}$ Mais au cours du temps, la vitesse de la réaction diminue en raison de la consommation de réactifs (la concentration des réactifs est un facteur cinétique) Donc $r(\text{reaction})_0 > r(\text{reaction})_{40}$ $r(\text{reaction})_0 > r(S)_{40}$	
3.1	L'eau n'est pas un réactif, le volume d'eau ajouté permet seulement de garder un volume total de 50 mL quelque soit le mélange. Ceci permet de comparer les concentrations plus facilement.	0.5
3.2	<p>Remarque:</p> <p>Dans cette réaction, lorsque le soufre (solide) se forme, il reste dans l'eau sans se déposer.</p> <p>Lorsque la quantité de soufre augmente dans l'eau, le mélange devient moins transparent. Enfin, à une dose déterminée, le mélange devient totalement opaque (non transparent).</p>  <p>temps d'opacité : temps nécessaire pour former la quantité de soufre qui rend le mélange opaque.</p> <p>Réponse de la partie 3.2</p> <p>Dans les mélanges A à D, toutes les conditions et les concentrations initiales sont les mêmes à l'exception de la concentration initiale de $S_2O_3^{2-}$.</p> <p>$[S_2O_3^{2-}]_0$ augmente de A à D.</p> <p>Concentration initiale de réactif : $[S_2O_3^{2-}]_0$ est un facteur cinétique, à mesure qu'il augmente, la vitesse de la réaction augmente.</p> <p>Donc la réaction est la plus rapide en D, puis en C, puis en B et elle est lente en A.</p> <p>Ainsi, le soufre se forme le plus rapidement en D puis en C, puis en B, puis en A.</p> <p>Ceci explique la diminution du temps d'opacité de D à A.</p>	1

Ex 2 (7 points)

Partie	Réponse	note
1.1	La formule moléculaire de l'acide carboxylique (A): $C_3H_6O_2$, satisfait à la formule moléculaire générale des acides monocarboxyliques saturés à chaîne ouverte ($C_nH_{2n}O_2$)	0,25
1.2 - 1.3		0.5
1.4	acide propanoïque	0.25
2.1	Cette réaction est lente ; d'après la phrase du mode opératoire : " On chauffe ce mélange pendant 60 min ".	0.25

2.2	<p>Le montage à reflux permet de chauffer le mélange réactionnel et donc d'accélérer la réaction car la température est un facteur cinétique.</p> <p>Mais en chauffant, les espèces du mélange réactionnel se vaporisent. Pour éviter les pertes de matière et le dégagement de vapeurs nocives, le condenseur condense (liquéfie) les vapeurs formées qui retombent dans le ballon.</p>	0.5
2.3	<p>$R_A = R_B = 0.2$</p> <p>Alors le mélange des réactifs est stœchiométrique, puis :</p> <p>Si la réaction est complète : $n(\text{ester})_{\text{théorique}} = n(\text{alcool})_0 = 0.2 \text{ mol}$</p> <p>$\% Y = \frac{n(\text{ester})_{\text{exp}}}{n(\text{ester})_{\text{th}}} \times 100$</p> <p>$\% Y = \frac{0.12}{0.2} \times 100 = 60 \%$</p>	0.75
2.4	<p>1- Ajout d'un des réactifs en excès : En ajoutant un des réactifs en excès, la direction 1 sera privilégiée afin de maintenir K_c constant, et donc d'augmenter le rendement.</p> <p>2- Éliminer l'un des produits du mélange réactionnel directement au fur et à mesure de sa formation (exemple élimination de l'eau en utilisant un agent déshydratant). Cela favorise dir 1 afin de garder K_c constant, donc le rendement augmente.</p>	1
2.5	<p>Il est donné que le % Y d'une réaction d'estérification d'un mélange équimolaire de réactifs est de 60 % lorsque l'alcool est secondaire.</p> <p>La classe est donc secondaire.</p>	0.5
3.1	<p>Selon la loi de conservation de la matière :</p> <p>Nombre total de (C) dans les réactifs = Nombre total de (C) dans les produits.</p> <p>donc: $3 + n = 8$, donc $n = 5$.</p> <p>Alors le M.F de l'alcool est $C_5H_{12}O$.</p>	0.5
3.2	<p> $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ </p>	0.75
3.3	3-méthylbutan-2-ol	0.25
3.4	<p>le carbone numéro 2 dans la molécule (B) est un carbone asymétrique qui porte 4 groupes différents : $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{H}$, and $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Cette molécule est donc chirale</p> 	1
3.5	<p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ </p> <p>propanoate de 1,2-diméthylpropyle</p>	0.5

Exercice 3 (6 points)

Remarque : C_2H_5OH (acide conjugué d'une base forte) est indifférente dans l'eau

Partie de Q	Réponse proposée	note
1.1.	$[HO^-] = 10^{pH-14} = 10^{11.8-14} = 10^{-2.2} = 6.3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	0.5
1.2	Concentration de la solution d'ion éthanolate (C_b) = $[HO^-]$ C'est donc une base forte.	0.5
1.3	En diluant une base forte 10 fois son pH diminue de 1 unité. Donc $pH_1 = pH - 1 = 10.8$	0.5
2.1	Lors de la dilution, le nombre de moles de soluté (HCl) retiré est conservé : $n(HCl)_{initial} = n(HCl)_{final}$ $C_o \cdot V_o = C_a \cdot V$ Le facteur de dilution est $f = \frac{C_o}{C_a} = \frac{2}{0.01} = 200$. Dans les trois ensembles, $V = 1000 \text{ mL}$. Alors pour $V = 1000 \text{ mL}$, $V_o = \frac{1000 \text{ mL}}{200} = 5 \text{ mL}$ Nous avons donc besoin d'une fiole jaugée de 1000 ml et d'une pipette jaugée de 5 ml pour une préparation précise. L'ensemble (b) est donc le plus adapté.	0.75
2.2	Titration acide fort-base forte: $H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2H_2O$	0.5
2.3	Au point d'équivalence, les deux réactifs ont réagi complètement selon S.R. $n(HO^-)$ présent initialement dans le bécher = $n(H_3O^+)$ ajouté pour atteindre l'équivalence $C_b V_b = C_a V_{aE}$ $C_b = \frac{C_a V_{aE}}{V_b} = \frac{0.01 \times 13 \times 10^{-3}}{20 \times 10^{-3}} = 6.5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	1
2.4	À l'équivalence les espèces majoritaires présentes dans la solution sont : Na^+ , Cl^- , C_2H_5OH et l'eau. Les espèces : Na^+ , Cl^- et C_2H_5OH (acide conjugué d'une base forte) sont indifférentes dans l'eau. Le pH sera celui de l'eau pure à 25°C; $pH = 7$.	0.5
2.5	En ajoutant de l'eau dans le bécher avant d'effectuer le dosage, le nombre de moles de base dans le bécher reste inchangé (cas de la dilution) : $n(HO^-) = \text{constant}$ $n(HO^-)$ présent initialement dans le bécher = $n(H_3O^+)$ ajouté pour atteindre l'équivalence $n(HO^-) = C_a V_{aE}$ $V_{aE} = \frac{n(HO^-)}{C_a}$ $n(HO^-)$ et C_a sont constants, donc V_{aE} reste constant.	0.75
2.6	$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$. Après point d'équivalence le milieu est acide, et H_3O^+ est en excès dans le bécher : $pH = -\log [H_3O^+]$ $pH = -\log \frac{n(H_3O^+)_{\text{excess}}}{V_{\text{total}}}$ $pH = -\log \frac{n(H_3O^+)_{\text{totally added}} - (H_3O^+)_{\text{reacted at equivalence}}}{V_{\text{total}}}$ $pH = -\log \frac{C_a V_a - C_a V_{aE}}{V_a + V_b + V_w}$ $pH = -\log \frac{C_a (V_a - V_{aE})}{V_a + V_b + V_w}$ $pH = -\log C_a - \log \frac{V_a - V_{aE}}{V_a + V_b + V_w}$ $pH = -\log (0.01) - \log \frac{(25 - 13) \times 10^{-3}}{(40 + 20 + 25) \times 10^{-3}} = 2.85$	1