



Ecoles Al-Mahdi

En son Nom

## Troisième Examen Commun en chimie

AS: 2022/2023

Durée: 90 min

Note: / 20

Nom: .....

Classe (section): ES3( SG-SV)

Date: / / 2023

Cette épreuve est constituée de trois exercices. Elle comporte quatre pages numérotées de 1 à 3.

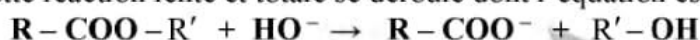
L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé.

Traiter les trois exercices suivants:

### Exercice 1 (6,5 points)

### Cinétique d'hydrolyse basique d'un ester

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction entre un ester ( $\text{RCOOR}'$ ) et l'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) en solution. Cette réaction lente et totale se déroule dont l'équation est la suivante :



Pour cela on ajoute à un volume  $V$  de solution de soude de concentration  $C_0 = 2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , un égal volume  $V$  de solution d'ester de même concentration  $C_0$ . Ce mélange réactionnel est maintenu à une température constante  $\theta$ .

On plonge dans le mélange l'électrode d'un pH-mètre qui permet de mesurer le pH à des dates différentes. On détermine la concentration des ions carboxylate  $\text{R}-\text{COO}^-$  à des instants différents de l'évolution du système réactionnel et on groupe les résultats dans le **Document-1** suivant :

t (min)	3	6	9	12	15	21	24	30
$[\text{RCOO}^-] (\times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$	1,9	2,8	3,3	3,8	4,2	4,9	5,2	5,6

**Document-1**

- **Donnée :** Produit ionique de l'eau à  $25^\circ\text{C}$ ,  $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$

@aliwehbedu

### 1. Etude préliminaire

1.1. Calculer le pH de la solution de soude avant l'ajout de la solution d'ester.

1.2. Montrer que la concentration des ions carboxylate  $[\text{RCOO}^-]$  à la fin de la réaction est  $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

1.3. Vérifier si la date  $t = 30 \text{ min}$  représente la fin de la réaction.

### 2. Etude cinétique

2.1. Tracer la courbe représentant la variation de la concentration des ions carboxylate en fonction du temps:  $[\text{RCOO}^-] = f(t)$ , dans l'intervalle de temps  $[0 - 30 \text{ min}]$ .

Prendre les échelles suivantes: 1 cm pour 3 min en abscisses et 1 cm pour  $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  en ordonnées.

2.2. Déduire, graphiquement, l'évolution de la vitesse de formation des ions carboxylate au cours du temps.

2.3. Déterminer le temps de demi-réaction.

2.4. On reprend la même étude dans les mêmes conditions mais à une température  $\theta' > \theta$ .

Tracer, sur le même graphe de la question 2.1, l'allure de la courbe représentant la nouvelle variation de la concentration des ions carboxylate en fonction du temps :  $[\text{RCOO}^-] = g(t)$ . Justifier.

## Exercice 2 (6,5 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 :  $1,41 \text{ g.mL}^{-1}$ .

Le but de cet exercice est de vérifier la valeur du pourcentage massique indiquée ci- haut.

- **Données :**  $M(\text{HBr}) = 81 \text{ g.mol}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ ,  $pK_e=14$

### 1. Dilution de la solution commerciale

1.1. Montrer que la concentration molaire de la solution commerciale est  $C_0 = 8 \text{ mol.L}^{-1}$ .

1.2. On prépare une solution S en diluant 200 fois un certain volume de la solution commerciale.

Le pH de la solution (S) est égal à 1,39.

1.2.1. Choisir, en justifiant, des trois ensembles suivants celui qui est convenable pour réaliser, avec précision, cette dilution.

Ensemble (a)	Ensemble (b)	Ensemble (c)
- Bécher de 50 mL	- Bécher de 50 mL	- Bécher de 50 mL
- Erlenmeyer de 1000 mL	- Fiole jaugée de 1000 mL	- Fiole jaugée de 1000 mL
- Pipette jaugée de 5 mL	- Pipette jaugée de 5 mL	- Pipette graduée de 5 mL

1.2.2. Montrer que HBr est un acide fort.

1.2.3. Écrire l'équation de sa réaction avec l'eau.

@aliwehbedu

### 2. Dosage pH-métrique

Un élève de TS a réalisé le dosage selon le **Document-1**.

- Il remplit une burette avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) de concentration  $C_1 = 2,0.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Il met un volume  $V = 10,0 \text{ mL}$  de la solution acide (S) dans un bécher de 250 mL.
- Il immerge l'électrode du pH-mètre dans le bécher puis il ajoute 40 mL d'eau pour qu'elle soit bien immergée.
- Il ajoute la solution basique, millilitre par millilitre, en relevant la valeur de pH à chaque ajout.
- Il détermine le volume de la base ajoutée à l'équivalence, ce volume est  $V_{IE} = 19,5 \text{ mL}$ .

#### Document-1

2.1. Écrire l'équation de la réaction de dosage.

2.2. Déterminer la concentration C de la solution (S).

2.3. Déduire le pourcentage massique de HBr dans la solution commerciale.

2.4. On propose, pour ce suivi pH-métrique et ses résultats, trois propositions.

Dans le cas où la proposition est vraie, la justifier.

Dans le cas où la proposition est fausse, préciser la bonne réponse.

2.4.1. Le pH de la solution dans le bécher, juste avant l'ajout de la solution basique, est égal à 1,39.

2.4.2. Le milieu obtenu à l'équivalence est neutre.

2.4.3. Le pH du mélange obtenu pour un volume  $V_1$  plus grand que  $V_{IE}$  de la solution basique est :

$$\text{pH} = 12,3 + \log \frac{V_1 - V_{IE}}{V_1 + 50}$$



### Exercice 3 (7 points)

### Synthèse d'un ester

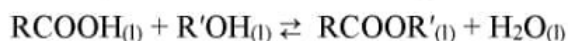
Les **esters** sont des composés organiques neutres, peu solubles dans l'eau et solubles dans beaucoup de solvants usuels. Ce sont souvent des liquides volatils possédant une odeur agréable et fruitée, ils entrent donc dans la composition d'un certain nombre d'arômes et de parfums.

Le **Document-1** représente quelques caractéristiques d'un acide carboxylique (A) et d'un alcool (B). Cet exercice est consacré à deux buts : identifier les deux composés (A) et (B) et faire une étude de la réaction entre ces deux composés.

Acide carboxylique (A)	Alcool (B)
La chaîne carbonée de chacun est saturée et ouverte	
$M_1 = 60 \text{ g.mol}^{-1}$	Pourcentage massique en oxygène est 21,62 %
<b>Document-1</b>	

**Données :**

- Masse molaire atomique en  $\text{g.mol}^{-1}$  :  $M(\text{H}) = 1$  ;  $M(\text{C}) = 12$  et  $M(\text{O}) = 16$ .
- 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.

#### 1. Etude des molécules

En se référant au Document-1, répondre aux questions suivantes.

1.1. Justifier les affirmations suivantes.

1.1.1. L'acide carboxylique (A) est l'acide éthanóïque.

1.1.2. La formule moléculaire de l'alcool (B) est  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ .

1.2. Ecrire les formules semi-développées des isomères alcools de (B).

#### 2. Synthèse de l'ester et identification de (B)

@aliwehbedu

On chauffe à reflux un mélange de 0,5 mol d'acide éthanóïque et de 0,5 mol de l'alcool (B). On obtient, à l'équilibre, une quantité de 0,3 mol d'un ester E.

2.1. Donner l'intérêt du chauffage à reflux.

2.2. Déterminer le rendement (R) de cette réaction.

2.3. Montrer que  $K_c = \frac{(R)^2}{(1-R)^2}$ , où  $K_c$  représente la constante d'équilibre de la réaction d'estérification et R est le rendement correspondant. Déduire  $K_c$ .

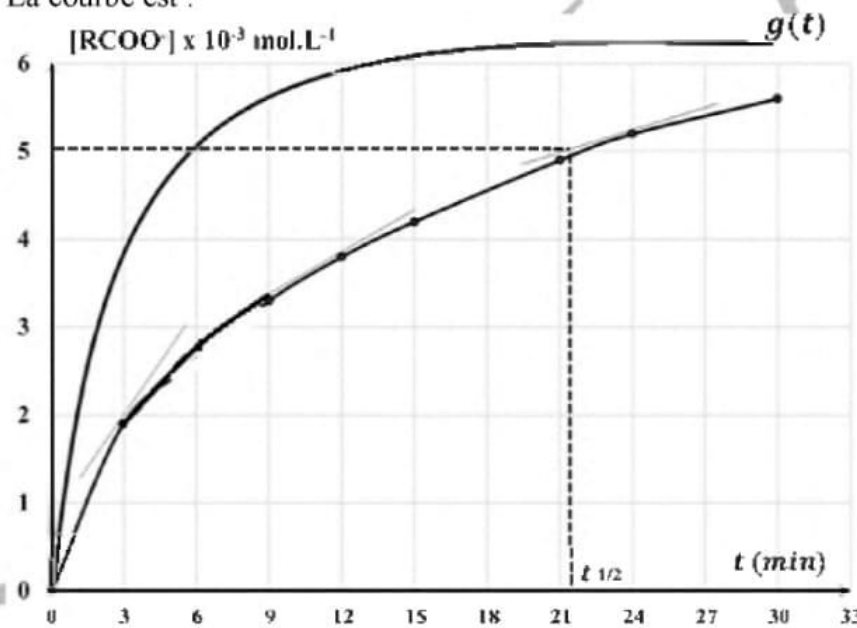
2.4. Donner le nom de l'alcool (B).

2.5. Identifier l'ester (E).

2.6. Vérifier que la molécule de l'alcool (B) est chirale. Représenter, selon Cram, les deux énantiomères de cet alcool (SV).

- Proposer deux moyens expérimentaux qui aident à l'augmentation du rendement de cette réaction (SG).

2.7. Écrire, en utilisant les formules semi-développées des composés organiques, l'équation de la réaction de déshydrogénation catalytique de l'alcool (B).

Partie de Q	Réponse	Note
1.1	L'hydroxyde de sodium est une base forte en solution aqueuse. $C_0 = 2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ $\text{pH} = \text{pK}_e + \log C_b = 14 + \log (2 \times 10^{-2}) = 12.3$	0.75
1.2	$n_o(\text{ester}) = C_o V$ $n_o(\text{HO}^-) = C_o V$ $R(\text{ester}) = \frac{C_o V}{1} = C_o V$ $R(\text{HO}^-) = \frac{C_o V}{1} = C_o V$ $R(\text{ester}) = R(\text{HO}^-)$ Alors, le mélange réactionnel est stœchiométrique D'après le R.S de l'équation de la réaction : $n_\infty(\text{RCOO}^-) = n_o(\text{HO}^-) = C_o V$ $[\text{RCOO}^-] = \frac{n_\infty(\text{RCOO}^-)}{V_t} = \frac{C_o V}{2V} = \frac{C_o}{2} = \frac{2 \times 10^{-2}}{2} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	1
1.3	Comme à $t = 30 \text{ min}$ , $[\text{RCOO}^-]_{30} < [\text{RCOO}^-]_\infty$ ( $5.6 \times 10^{-3} < 1 \times 10^{-2}$ ), donc ce temps n'indique pas la fin de la réaction.	0.75
2.1	La courbe est : 	1
2.2	La vitesse de formation des ions carboxylate est la pente de la tangente à la courbe au point d'abscisse $t$ . D'après le graphe cette pente diminue au cours du temps.	1
2.3	Le temps de demi-réaction est le temps nécessaire pour que la quantité formée des ions carboxylate atteigne la moitié de sa valeur maximale. $A_{t_{1/2}}, [\text{RCOO}^-] = \frac{[\text{RCOO}^-]_{\text{maximale}}}{2} = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ D'après le graphe, $t_{1/2} = 21.5 \text{ min}$	1
2.4	La température est un facteur cinétique : lorsque la température augmente, la vitesse de réaction augmente. A tout instant $t$ , $n(\text{RCOO}^-)_t$ en exp 2 $>$ $n(\text{RCOO}^-)_t$ en exp 1 Donc $g(t)$ est supérieur à $f(t)$ mais il ne dépasse pas la valeur à l'infini : $[\text{RCOO}^-]_\infty = 1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	1

Partie de Q	Réponse	Note
1.1.	<p>La concentration est :</p> $C_0 = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}} \text{ en L}} = \frac{m_{\text{soluté}}}{M \times V \times 10^{-3}} = \frac{m_{\text{soluté}} \times \text{pourcentage}}{100 \times M \times V \times 10^{-3}} =$ $\frac{\mu \times V \times \text{pourcentage}}{M \times V \times 10^{-1}} = \frac{1,41 \times 46 \times 10}{81} = 8 \text{ mol.L}^{-1}$ <p>Ou</p> $\%m(\text{HBr}) = \frac{m(\text{HBr})}{m(\text{solution})} \times 100 ; \%m(\text{HBr}) = \frac{(n \times M)_{\text{HBr}}}{(\rho \times V)_{\text{solution}}} \times 100$ $\%m = \frac{C_0 \times M(\text{HBr})}{\rho_{\text{solution}}} \times 100 ; C_0 = \frac{\%m \times \rho}{100 \times M} = \frac{46 \times 1,41 \times 10^3}{100 \times 81} = 8 \text{ mol.L}^{-1}$	0,5
1.2.1	<p>Dans une dilution, n (soluté) apporté ne change pas : <math>C_0 \cdot V_0 = C_f \cdot V_f</math>.</p> <p>Le facteur de dilution est <math>F = \frac{C_0}{C_f} = \frac{V_f}{V_0} = 200</math>.</p> <p>Avec <math>V_f</math> est le volume de la fiole jaugée et <math>V_0</math> est le volume de la pipette jaugée qu'il faut utiliser dans la dilution de la solution commerciale.</p> <p>On choisit l'ensemble (b), <math>V_f = 1000 \text{ mL}</math>, <math>V_0 = 1000/200 = 5 \text{ mL}</math> d'où une pipette jaugée est plus précise qu'une pipette graduée.</p>	0,75
1.2.2.	<p>La concentration de la solution (S) est <math>C_S = \frac{8}{200} = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}</math>.</p> <p>- <math>\log C_S = -\log 0,04 = 1,39 = \text{pH}</math> de la solution.</p> <p>HBr est donc un acide fort.</p>	0,5
1.2.3	<p>L'équation de la réaction de HBr avec l'eau est :</p> $\text{HBr} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Br}^-$	0,5
2.1	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	0,5
2.2	<p>À l'équivalence, le nombre de moles de <math>\text{H}_3\text{O}^+</math> dans 10 mL de la solution est égal au nombre de moles de <math>\text{HO}^-</math> dans <math>V_{\text{BE}}</math> :</p> $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{présent initialement dans le bécher}} = n(\text{HO}^-)_{\text{ajouté pour atteindre l'eq}}$ $C_a V_a = C_b V_{\text{BE}}$ <p>alors <math>C_a = \frac{C_b V_{\text{BE}}}{V} = \frac{2 \times 10^{-2} \times 19,5 \times 10^{-3}}{10 \times 10^{-3}} = 0,039 \text{ mol.L}^{-1}</math></p>	1
2.3	$\%m(\text{HBr}) = \frac{m(\text{HBr})}{m(\text{solution})} \times 100 ; \%m(\text{HBr}) = \frac{(n \times M)_{\text{HBr}}}{(\rho \times V)_{\text{solution}}} \times 100$ $\%m = \frac{C_0 \times M_{\text{HBr}}}{\rho_{\text{solution}}} \times 100 ; \%m = \frac{C_S \times 200 \times M(\text{HBr})}{\rho_{\text{solution}}} \times 100 = \frac{0,039 \times 200 \times 81}{1,41 \times 10^3} \times 100 = 44,8\%$	0,75
2.4.1	<p>Faux</p> <p>Cette affirmation est fausse ; le pH initial est supérieur à 1,39, car on a dilué la solution par l'ajout de 40 mL d'eau distillée, ce qui diminue la concentration dans le bécher et augmente ainsi le pH.</p>	0,5
2.4.2	<p>Vrai:</p> <p>Il s'agit d'un dosage acide fort base forte, alors le pH au point d'équivalence doit être <math>\text{pH}_E</math> sera neutre ( 7 à 25 °C).</p>	0,5
2.4.3	<p>Après le point d'équivalence, le milieu est basique :</p> $\text{pH} = \text{pK}_e + \log [\text{HO}^-]$	1

	$pH = 14 + \log \frac{n(HO^-)_{excès}}{V_{total}}$ $pH = 14 + \log \frac{n(HO^-)_{totalement\ ajouté} - n(HO^-)_{a\ réagi\ à\ eq}}{V_{total}}$ $pH = 14 + \log \frac{C_b V_b - C_b V_{bE}}{V_{total}}$ $pH = 14 + \log \frac{C_b (V_b - V_{bE})}{V_a + V_b + V_w}$ $pH = 14 + \log C_b + \log \frac{(V_1 - V_{1E}) \times 10^{-3}}{(10 + V_1 + 40) \times 10^{-3}}$ $pH = 14 + \log (2 \times 10^{-2}) + \log \frac{(V_1 - V_{1E})}{(V_1 + 50)}$ $pH = 12.3 + \log \frac{(V_1 - V_{1E})}{(V_1 + 50)}$	
--	---	--

### Exercice 3 (7 points)

### Synthèse d'un ester

Partie de Q	Réponse	Note
1.1.1	<p>La formule moléculaire générale d'un monoacide carboxylique à chaîne saturée ouverte, est <math>C_n H_{2n} O_2</math>, avec n est le nombre d'atomes de carbone.</p> <p><math>M(A) = 12n + 2n + 32 = 14n + 32 = 60</math> ; Donc <math>n = 2</math></p> <p>Alors la formule moléculaire de A est <math>C_2 H_4 O_2</math>, qui est l'acide éthanóïque.</p>	0.75
1.1.2	<p>La formule moléculaire générale d'un monoalcool ayant une chaîne saturée ouverte, est <math>C_x H_{2x+2} O</math></p> <p><math>M(B) = 12x + 2x + 2 + 16 = 14x + 18</math></p> $\frac{16(1)}{\%m(O)} = \frac{14n+18}{100}$ $\frac{16}{21.62} = \frac{14n+18}{100}$ <p>Par calcul, on obtient <math>x = 4</math></p> <p>Donc la formule moléculaire de (B) est <math>C_4 H_{10} O</math></p>	0.75
1.2	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 OH$ $CH_3 - CH(OH) - CH_2 - CH_3$ $CH_3 - CH(CH_3) - CH_2 OH$ $CH_3 - C(OH)(CH_3) - CH_3$	1
2.1	Le chauffage par reflux chauffe avec un condenseur, cela accélère la réaction et empêche la perte de composants de réaction en condensant leurs vapeurs et en les renvoyant dans le milieu réactionnel.	0.5
2.2	<p><math>R(A) = 0.5</math>  <math>R(B) = 0.5</math>  <math>R(A) = R(B) \Rightarrow</math> Le mélange réactionnel est stœchiométrique.</p> <p>Par rapports stœchiométriques, si la réaction est complète :</p> <p><math>n(E)_{th} = n_o(A) = 0.5 \text{ mol}</math></p> <p><math>Rendement = \frac{n(E)_t}{n(E)_{th}} = \frac{0.3}{0.5} = 0.6</math></p>	0.75
2.3	$K_c = \frac{[ester]_{eq} [water]_{eq}}{[ethanoic\ acid]_{eq} [alcohol]_{eq}} = \frac{\frac{n(E)_{eq} \times n(water)_{eq}}{V_t \times V_t}}{\frac{n(A)_{eq} \times n(B)_{eq}}{V_t \times V_t}}$ $= \frac{(n(E)_{eq})^2 \div n(A)_o^2}{(n(A)_{eq})^2 \div n(A)_o^2}$	1



	$= \frac{\left( \frac{n(E)_{eq}}{n(A)_0} \right)^2}{\left( \frac{n(A)_{eq}}{n(A)_0} \right)^2}$ $= \frac{\left( \frac{n(E)_{eq}}{n(A)_0} \right)^2}{\left( \frac{n(A)_0 - n(E)_{eq}}{n(A)_0} \right)^2}$ $= \frac{R^2}{(1-R)^2}$ <p>Alors <math>K_c = \frac{0.6^2}{(1-0.6)^2} = 2.25</math></p>	
2.4	L'alcool B est secondaire : butan-2-ol	0.25
2.5	Ester E est $CH_3 - COO - CH(CH_3) - CH_2 - CH_3$ : éthanoate de 1-méthylpropyle	0,5
2.6	<p><math>CH_3 - C^*(OH) - CH_2 - CH_3</math> (SV) : L'alcool B est chiral car il contient un carbone asymétrique (C<sub>2</sub>) qui est lié à 4 groupes d'atomes différents: <math>-CH_3</math>, <math>-OH</math>, <math>-CH_2 - CH_3</math>, and H</p> <p><b>(SG) Deux façons d'améliorer le rendement :</b>  1- Utiliser une quantité excessive d'un des réactifs  2- Eliminer l'eau du milieu réactionnel directement au fur et à mesure de sa formation.  Ces deux voies privilégient la direction 1 pour que la valeur de K<sub>c</sub> reste constante et augmente ainsi le rendement de la réaction.</p>	1
2.7	<p>Réaction de déshydrogénation :</p> $CH_3 - CH(OH) - CH_2 - CH_3 \xrightarrow{\text{Cu chauffé}} CH_3 - CO - CH_2 - CH_3 + H_2$	0.5