

Nom :		Matière : Chimie
Date : 19-06-2023		Classe : SV- Fr
Prof : Bakri Ali		Durée : 90 min
Examen :	Département de Sciences	Note :

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

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

Traiter les trois exercices suivants :

Exercice 1 (7 points)

Une réaction dans un verre d'eau

Un comprimé d'aspirine effervescent est mis dans un verre d'eau. Entre l'aspirine, principe actif du médicament, et l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- , se produit une réaction dont l'équation est :



Dans tout l'exercice, elle sera considérée comme totale.

On envisage de reproduire la réaction au laboratoire en mettant en contact un comprimé « d'aspirine 500 » non effervescent, qui contient donc 500 mg de principe actif, l'acide acétylsalicylique de formule $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ et une solution d'hydrogénocarbonate de sodium.

Un volume $V = 10 \text{ mL}$ de la solution d'hydrogénocarbonate de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$) de concentration $C = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ est versé dans un ballon fermé contenant une masse égale à 500 mg d'aspirine.

Par une méthode appropriée, On détermine la quantité du gaz CO_2 dégagé (en mol) et on groupe les résultats dans le Document-1.

t en s	20	40	60	80	100	160	200	400	600
$n(\text{CO}_2) \times 10^{-4} \text{ mol}$	3,6	9,1	14,5	18,2	19,6	22,0	23,0	26,0	27,7

Document-1.

Donnée : la masse molaire de l'aspirine est $M = 180 \text{ g.mol}^{-1}$.

1. Etude préliminaire

@aliwehbedu

1.1. Calculer les quantités initiales des réactifs.

1.2. Déduire que la solution d'hydrogénocarbonate de sodium permet la consommation totale de l'acide acétylsalicylique contenu dans le comprimé.

1.3. Montrer que la date $t = 600 \text{ s}$ représente la fin de la réaction.

2. Etude cinétique

2.1. Tracer la courbe représentant la variation de la quantité du gaz dégagé en fonction du temps :

$n(\text{CO}_2) = f(t)$ dans l'intervalle de temps : $[0 - 600 \text{ s}]$.

Prendre les échelles suivantes :

1 cm pour 100 s en abscisses et 1 cm pour $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ en ordonnées.

2.2. La vitesse instantanée de formation du dioxyde de carbone à la date $t = 0 \text{ s}$ est $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.s}^{-1}$.

Choisir la bonne réponse. Justifier.

2.2.1. La vitesse initiale de disparition des ions HCO_3^- est en mol.s^{-1} :

a) $2,5 \times 10^{-5}$

b) $-2,5 \times 10^{-5}$

c) 5×10^{-5}

2.2.2. La vitesse de formation de dioxyde de carbone à la date $t = 100 \text{ s}$:

a) $V_{t=0}(\text{CO}_2) = V_{t=100}(\text{CO}_2)$

b) $V_{t=0}(\text{CO}_2) < V_{t=100}(\text{CO}_2)$

c) $V_{t=0}(\text{CO}_2) > V_{t=100}(\text{CO}_2)$

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

2.4.On reprend l'expérience réalisée, au début de l'exercice, mais avec une seule modification :

On utilise une solution d'hydrogénocarbonate de sodium de concentration $C_1=1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Tracer, sur le même graphe de la question 2.1, l'allure de la courbe représentant la nouvelle variation de la quantité de gaz dégagé en fonction du temps : $n(\text{CO}_2) = g(t)$. Justifier.

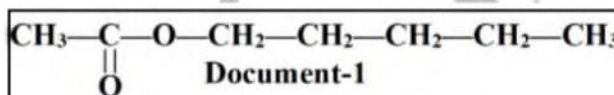
Exercice 2 (7 points)

Le parfum de poire

L'acétate d'amyle (E) est le parfum de poire. Il peut être obtenu par réaction entre un acide carboxylique (A) et un alcool (B), alcool extrait jadis de la pomme de terre, tubercule riche en amidon.

1.Étude théorique

La formule semi-développée de l'acétate d'amyle est donnée dans le **Document-1**:



1.1.Nommer la fonction chimique présente dans cette molécule.

1.2.Écrire l'équation de la réaction chimique conduisant à la formation de la molécule d'acétate d'amyle.

1.3.Citer deux caractéristiques de cette réaction.

1.4.Donner les noms des composés (A), (B) et (E) dans la nomenclature officielle.

2.Étude expérimentale

À un instant $t = 0 \text{ s}$, on mélange 0,50 mol de réactif A et 0,50 mol de réactif B. On ajoute une petite quantité d'acide sulfurique.

On chauffe à reflux pendant 45 min et le milieu réactionnel est maintenu à une température constante de 25°C . Le nombre de moles d'ester obtenu à l'équilibre est 0,33 mol.

2.1.En se référant au **Document-2**.

2.1.1.Quel est le nom de l'opération réalisée ?

2.1.2.Nommer les éléments (1), (2), (3), du montage utilisé.

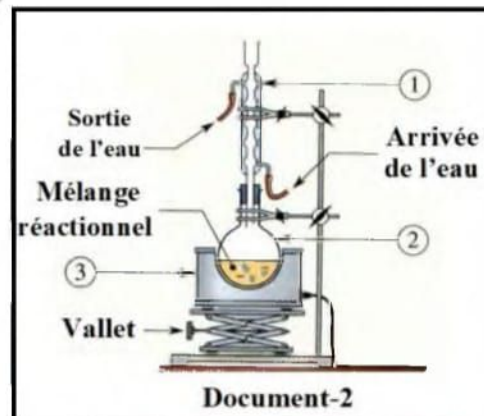
2.1.3.Citer le rôle de l'élément (1).

2.2.Indiquer le rôle de l'acide sulfurique.

2.3.Déterminer le pourcentage d'estérification de l'acide carboxylique (A).

2.4.On reprend l'étude réalisée dans cette partie avec une seule modification: on utilise 0,5 mol d'acide et 1 mol d'alcool.

- Choisir des valeurs suivantes : 0,33 mol ; 0,42 mol ; 0,50 mol, celle qui correspond à la quantité d'acide estérifiée à la fin de l'évolution du système réactionnel. Justifier.

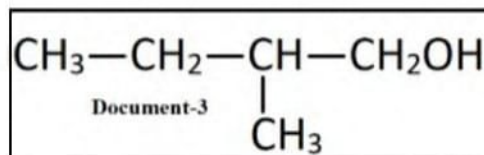


3.Étude de l'alcool (B)

La formule moléculaire de l'alcool (B) est $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$. Cet alcool possède 8 isomères alcools. Parmi ces isomères, on trouve 4 alcools primaires, 3 alcools secondaires et un alcool tertiaire.

Le **Document-3** représente un isomère de l'alcool (B).

Pour chacune des propositions suivantes, justifier celle qui est correcte et corriger celle qui est fausse.



3.1.Le nom systématique de cet isomère est le 3-méthylbutan-1-ol.

3.2.Cet alcool est primaire.

3.3.Cet isomère possède deux énantiomères. (Seulement pour SV).

3.4.La déshydrogénation catalytique de cet isomère donne une cétone.

Exercice 3 (6 points)

Dosage d'une solution d'hydroxyde de sodium

Le but de cet exercice est déterminé le pourcentage massique en hydroxyde de sodium (NaOH) dans un produit utilisé pour déboucher les éviers, et comparer la valeur trouvée avec celle indiquée par le fabricant.

Le fabricant indique sur l'étiquette que le pourcentage en masse d'hydroxyde de sodium est de 20%.

Données :

- Une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium est une base forte.
- Une solution aqueuse d'acide chlorhydrique et une solution aqueuse d'acide nitrique sont des acides forts.
- On travaille à température 25°C

1. Préparation d'une solution diluée

Le produit commercial est trop concentré pour pouvoir être dosé directement. On prépare donc 100 mL d'une solution (S_b) diluée 200 fois.

1.1. Déterminer le volume V_0 de solution commerciale à prélever pour réaliser précisément cette dilution.

1.2. Décrire le mode opératoire à suivre.

2. Dosage pH-métrique

On prélève un volume $V_b = 10,0$ mL de la solution diluée que l'on verse dans un bécher contenant environ 20 mL d'eau distillée. On ajoute ensuite mL par mL une solution d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$) de concentration $C_a = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

2.1. Choisir, du Document-1, le matériel indispensable au dosage de la solution (S_b).

- Pipettes jaugées : 10 et 20 mL.
- Fioles jaugées : 100 et 500 mL.
- pH-mètre.

- Eprouvettes graduées : 5 et 10 mL.
- bécher : 100 mL.
- Burette graduée de 25 mL

Document-1

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

2.3. Le Document-2 représente quelques valeurs de pH en fonction du volume d'acide chlorhydrique versé.

2.3.1. Montrer que le volume d'acide ajouté à l'équivalence est $V_{aE} = 7,1$ mL.

2.3.2. En déduire la concentration en hydroxyde de sodium dans la solution S_b , et la concentration de la solution commerciale C_o .

2.3.3. Déterminer le pourcentage massique en hydroxyde de sodium dans la solution, sachant que l'étiquette porte les indications suivantes : $M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g.mol}^{-1}$; la masse volumique de l'eau $1,21 \text{ Kg.L}^{-1}$.

2.3.4. Calculer l'erreur relative par rapport à l'indication de l'étiquette.

2.3.5. Vérifier par le calcul la valeur de $\text{pH} = 2$ pour $V_a = 18$ mL.

2.4. On réalise le même dosage, mais on remplace la solution d'acide chlorhydrique dans la burette, par une solution d'acide nitrique de concentration $C' > C$.

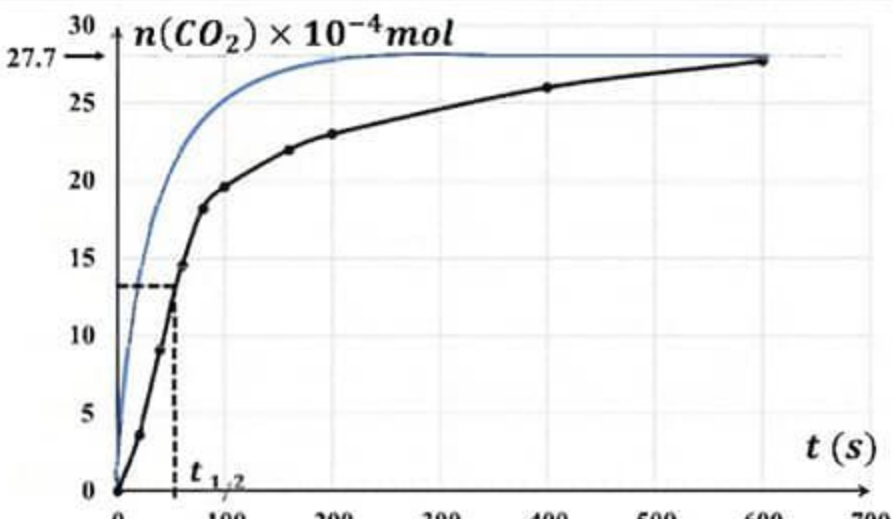
- Préciser l'effet de cette variation dans la burette, sur le :

a) $\text{pH}_{\text{initial}}$

b) pH_E .

$V_a(\text{mL})$	0	6	7,1	16	18
pH	12,3	10,3	7	2,04	2

Document-2

Partie	Exercice 1 (7 points) Une réaction dans un verre d'eau	Note
1.1.	<p>Le nombre de moles d'aspirine $n(\text{asp})$ est :</p> $n_{\text{asp}} = \frac{m_{\text{asp}}}{M_{\text{asp}}} = \frac{0,5}{180} = 2,78 \times 10^{-3} \text{ mol}$ <p>Le nombre de moles d'ion hydrogénocarbonate $n(\text{HCO}_3^-)$ est :</p> $n(\text{HCO}_3^-) = C_1 \cdot V_1 = 0,5 \times 10^{-2} \text{ mol} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$	1
1.2.	<p>D'après l'équation : $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4 + \text{HCO}_3^- = \text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$</p> $R(\text{asp}) = \frac{n_{\text{asp}}}{1} = 2,78 \times 10^{-3} \text{ et } R(\text{HCO}_3^-) = \frac{n_{\text{HCO}_3^-}}{1} = 5 \times 10^{-3}$ <p>$R(\text{asp}) < R(\text{HCO}_3^-)$, alors l'aspirine est le réactif limitant et par suite il peut être entièrement consommée.</p>	0,75
1.3.	<p>D'après le rapport stœchiométrique de la réaction :</p> <p>$n(\text{CO}_2)$ formé à la fin de la réaction = $n(\text{aspirine})$ initial = $2,78 \cdot 10^{-3} = 27,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$</p> <p>Comme à $t = 600 \text{ s}$, $n(\text{CO}_2)$ formé = $27,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \approx 27,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$</p> <p>Donc ce temps indique la fin de la réaction.</p>	0,75
2.1.		1
2.2.1.	<p>a) $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$</p> <p>Les vitesses de disparition des réactifs ou de formation des produits sont proportionnelles aux coefficients stœchiométriques de la réaction.</p> <p>Alors, la vitesse de formation de dioxyde de carbone à un instant t et la vitesse de disparition des ions HCO_3^- au même instant t sont liées par la relation suivante :</p> $V(\text{HCO}_3^-)_t = V(\text{CO}_2)_t$ <p>alors la vitesse initiale de disparition des ions HCO_3^- est $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$.</p>	0,75
2.2.2.	<p>c) $V_{t=0}(\text{CO}_2) > V_{t=100}(\text{CO}_2)$</p> <p>La vitesse d'une réaction est maximale à $t=0$ et cette vitesse diminue progressivement pour atteindre zéro lors d'une réaction totale.</p>	0,75
2.3.	<p>Le temps de demi-réaction est la durée durant laquelle la quantité de CO_2 formé atteint la moitié de sa valeur à la fin de la réaction.</p> <p>A $t_{1/2}$, $n(\text{CO}_2)$ formé = $27,7 \cdot 10^{-4} / 2 = 13,85 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.</p> <p>D'après le graphe, on tire $t_{1/2} = 59 \text{ s}$.</p>	1
2.4.	<p>Lorsque la concentration initiale de (HCO_3^-) augmente, la vitesse de formation du dioxyde de carbone augmente. Puisque HCO_3^- est le réactif en excès, alors la vitesse augmente mais la quantité de matière de dioxyde de carbone formée à la fin de la réaction reste la même.</p>	1

Partie	Exercice 2 (7 points)	Le parfum de poire	Note
1.1	La fonction chimique présente dans cette molécule est la fonction ester.		0,25
1.2	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$		0,5
1.3	Cette réaction est lente et limitée.		0,5
1.4	L'acide carboxylique (A) est l'acide éthanóïque. L'alcool (B) est le pentan-1-ol. l'ester (E) est l'éthanoate de pentyle		0,75
2.1.1	L'opération réalisée est le chauffage à reflux.		0,25
2.1.2	(1) : réfrigérant à boules, (2) : ballon et (3) : chauffe-ballon.		0,75
2.1.3	L'élément (1) sert à recondenser les vapeurs et ainsi d'éviter des pertes de produits ou de réactifs.		0,25
2.2	L'acide sulfurique joue le rôle d'un catalyseur.		0,25
2.3	$\% \text{ d'estérification} = \frac{n(\text{acide})_{\text{estérifié}}}{n(\text{acide})_{\text{initial}}} \times 100 = \frac{0,33}{0,5} \times 100 = 66,66\%$		0,75
2.4	Comme on part d'un mélange non équimolaire (la quantité d'alcool est le double de celle d'acide), le pourcentage d'estérification augmente. La quantité d'acide estérifiée est alors supérieure à 0,33. Elle n'est pas égale à 0,5 car la réaction n'est pas totale. Donc, elle est égale à 0,42.		0,75
3.1.	Faux, le nom systématique de cet isomère est le 2-méthylbutan-1-ol		0,5
3.2.	Vrai, le carbone fonctionnel, c.-à-d. le carbone qui porte le groupe fonctionnel OH est lié à un atome de carbone ou 2 atomes d'hydrogène.		0,5
3.3	Vrai, Cet isomère possède deux énantiomères, car cette molécule contient un atome de carbone asymétrique, qui est le carbone n°2 ou cet atome est lié à quatre groupes d'atomes différents.		0,5
2.4	Faux, la déshydrogénation catalytique de cet isomère donne un aldéhyde.		0,5

Partie	Exercice 3 (6 points)	Dosage d'une solution d'hydroxyde de sodium	Note
1.1	Dans une dilution, n(soluté) apporté ne change pas. $F = \frac{C_o}{C} = \frac{V}{V_o} = 200; \text{ d'où } V_o = \frac{100}{200} = 0,5 \text{ mL.}$		0,5
1.2	<ul style="list-style-type: none"> - On prélève à l'aide d'une pipette graduée de 1 mL, 0,5 mL de la solution commerciale. - On les verse dans une fiole jaugée de 100 mL 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. 		0,5
2.1	- Pipette jaugée 10 mL, bécher : 100 mL, pH-mètre et burette graduée de 25 mL.		0,75
2.2	L'équation de la réaction de dosage est : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$		0,5
2.3.1	L'acide chlorhydrique est un acide fort et la solution d'hydroxyde de sodium est une base forte. A l'équivalence et lors d'un dosage entre un acide fort et une base forte, le pH à l'équivalence est neutre et est égal à 7 à 25°C, donc le volume à l'équivalence est $V_{\text{aE}} = 7,1 \text{ mL}$.		0,5
2.3.2	$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{ajouté à l'équivalence}} = n(\text{HO}^-)_{\text{initial dans le volume V}}$		

	$C_a \times V_{aE} = C_b \times V_b$; d'où la concentration de la solution (S) est : $C_b = \frac{C_a \times V_{aE}}{V_b} = \frac{4 \times 10^{-2} \times 7,1}{10} = 0,0284 \text{ mol L}^{-1}$ $C_0 = C_b \times 200 = 5,68 \text{ mol.L}^{-1}$	0,75
2.3.3	La masse de la soude dans 1 L du produit ménager est : $m = 5,68 \times 40 = 227,2 \text{ g}$. La masse de 1 L du produit ménager est 1210 g. Le pourcentage est alors : $\frac{227,2}{1210} = 18,77 \%$.	0,5
2.3.4	La différence est : $\frac{20-18,77}{20} \times 100 = 6,15\%$.	0,25
2.3.5	Le volume d'acide ajouté est $V_a = 18 \text{ mL}$ et ce volume est plus grand que le volume d'acide ajouté à l'équivalence V_{aE} , donc H_3O^+ est le réactif en excès. $n(\text{H}_3\text{O}^+)$ en excès est : $n(\text{H}_3\text{O}^+) = C_a \times V_a - C_b \times V_b = C_a \times V_a - C_a \times V_{aE} = C_a(V_a - V_{aE})$ $n(\text{H}_3\text{O}^+) = C_a(V_a - V_{aE}) = 4 \times 10^{-2} (18 - 7,1) \times 10^{-3} = 43,6 \times 10^{-5} \text{ mol}$. $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{V_t} = \frac{43,6 \times 10^{-5}}{(10 + 20 + 18) \times 10^{-3}} = 0,908 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1 \times 10^{-2}) = 2$	0,75
2.4	a) La concentration C_b de la solution d'hydroxyde de sodium dans le bécher reste la même alors le $\text{pH}_{\text{initial}}$ ne change pas. b) Le pH_{eq} est toujours neutre et ce pH est indépendant des concentrations de l'acide fort et de la base forte. Remarque : puisque on change la concentration de l'acide dans la burette, alors le volume à l'équivalence change et aussi le pH à la fin de la réaction lorsqu'on ajoute un large excès de l'acide.	1