

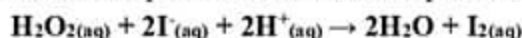
تحية تربوية وبعد... تلامذتنا الاحبة هذا النموذج هو نموذج مساعد وتضمن أكبر قدر ممكن من الاهداف.... هو نموذج تضمن بعض الاهداف الغير مباشرة.... لذلك فان توقيته كان 120 د
الدعاء لكم بالتوفيق والشكر والتقدير للزملاء الاعزاء في ثانوية النبطية الرسمية للبنات.

Exercice 1 : (7 points)

Cinétique d'une réaction d'oxydation des ions I^-

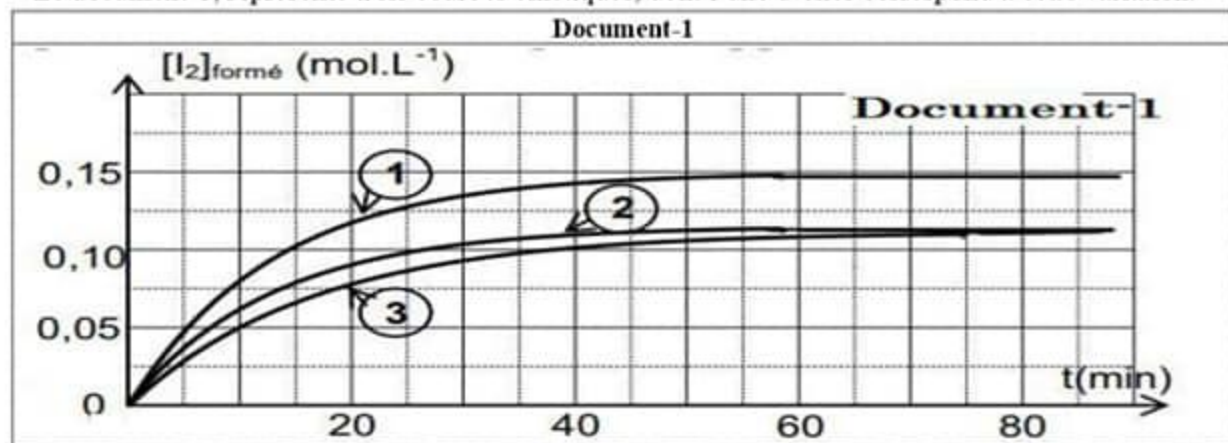
On mélange, dans les proportions stœchiométriques, un volume $V_1 = 30$ mL d'une solution aqueuse d'iodure de potassium ($K^+ ; I^-$) de concentration $C_1 = 0.5$ mol.L $^{-1}$ et d'un volume $V_2 = 20$ mL d'une solution d'eau oxygénée H_2O_2 de concentration C_2 préalablement acidifiée par l'acide sulfurique.

L'équation de la réaction d'oxydoréduction qui se déroule à une température constante et supposée totale est :



Le dosage de diiode formé au cours du temps a permis de tracer la courbe $[I_2] = f(t)$.

Le document-1, représente trois courbes cinétiques, dont l'une d'elles correspond à cette variation.



1- Etude préliminaire :

- 1.1. Proposer la verrerie nécessaire pour préparer le mélange réactionnel.
- 1.2. Déterminer : - la concentration C_2 de la solution de H_2O_2 utilisée.
- la concentration initiale du réactif I^- dans le mélange réactionnel.
- 1.3. Montrer que la courbe (1) correspond à cette étude cinétique.
- 1.4. Montrer, qu'à l'instant de demi-réaction $t_{1/2}$, cette relation : $[I^-]_{t_{1/2}} = 0.3$ mol.L $^{-1}$ - $[I_2]_{\max}$

2- Etude cinétique :

- 2.1. En se référant sur un facteur cinétique, choisir la relation qui relie le temps de demi-réaction, $t_{1/2}$, au temps final de cette réaction t_{∞} . Justifier. a. $t_{\infty} = 2 t_{1/2}$; b. $t_{\infty} > 2 t_{1/2}$; c. $t_{\infty} < 2 t_{1/2}$
- 2.2. Tracer l'allure de la courbe $[I^-] = g(t)$, en indiquant 3 points remarquables : $t_0 = 0$; $t_{1/2} = 10$ min et $t_3 = 55$ min. Prendre les échelles suivantes : Abscisses : 1 cm = 5 min ; ordonnées : 1 cm = 0.02 mol.L $^{-1}$.

@aliwehbedu

2.3. En partant de l'expérience précédente, on désire obtenir les courbes (2) et (3) par modification d'un ou de plusieurs facteurs cinétiques. Associer les courbes (2) et (3) à l'expérience correspondante. Justifier.

Expérience A	Expérience B
On opère maintenant en ajoutant un volume V' d'eau distillée au mélange réactionnel.	On opère maintenant en ajoutant un volume V' d'eau distillée et en abaissant la température du milieu réactionnel.

2.4. Justifier si la proposition suivante est vrai ou faux : « Si on utilise une solution de H_2O_2 plus concentrée, la $[I_2]$ maximale augmente ».

Exercice 2 :(6 points)

Dosage pH-métrique Acide forte –base forte

L'acide picrique est un monoacide fort, représenté par HA. Il se présente sous la forme d'une substance cristalline jaune à température ordinaire (**25°C**). L'acide picrique est utilisé dans la teinture, la chirurgie et les explosifs.

Données : Masse molaire de l'acide picrique HA en g/mol : $M=229$

Le produit ionique de l'eau K_e à 25°C = 10^{-14}

@aliwehbedu

1- Préparation d'une solution d'acide picrique :

0.65 g d'un échantillon solide d'acide picrique HA est utilisée pour préparer 50 mL d'une solution (S) de pH_0 . Ensuite on dilue la solution (S) jusqu'au 500 mL, on obtient une solution notée (S_1) de pH_1 .

1.1 - Ecrire l'équation de la réaction de dissociation de HA dans l'eau.

1.2 - Choisir, du document-1, le matériel nécessaire pour préparer la solution (S) :

Document-1
Pipette jaugée : 5, 10, 20 mL ; Balance ; fiole jaugée 50, 100, 500 mL ; Spatule ; verre de montre ; Eprouvette graduée ; Entonnoir ; Erlenmeyer

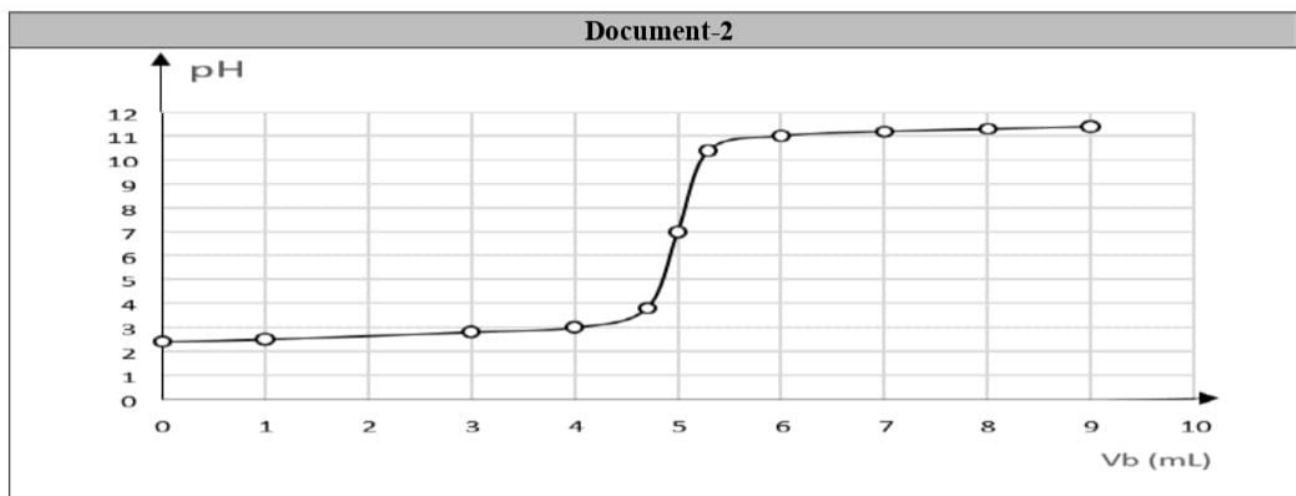
1.3- Préciser l'effet de la dilution de la solution (S) jusqu'au (S_1) sur la valeur du pH de la solution.

1.4- Montrer que le facteur de dilution f de cette solution vérifie la relation suivante : $f = 10^{(pH_1 - pH_0)}$

2- Dosage pH-métrique de la solution d'acide picrique (S_1).

Un volume $V = 10$ mL d'une solution (S_1) sont placés dans un bécher avec quelques mL d'eau distillée. On dose cette solution par une solution de soude ($Na^+ + HO^-$) de $pH=11.9$.

Le document-2, représente la courbe obtenue de ce dosage :



- 2.1 Montrer que la concentration C_b de la solution de soude est $7.9 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- 2.2 Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dosage.
- 2.3. Déterminer la concentration molaire C_a de la solution (S_1).
- 2.4. Déduire le pourcentage en masse de l'acide picrique dans la solution S_1 .
- 2.5. Vérifier si l'eau versée au début de dosage affecte le volume de la base versé à l'équivalence ou non.
- 2.6. Déterminer la valeur du pH obtenu lorsqu'un volume de soude de 2,5 mL est ajouté de la burette, sachant que le volume de l'eau distillée ajouté vaut 5 mL.

Exercice 3: (7 points)

De la chimie organique

La chimie organique est la chimie des êtres vivants et de leurs dérivés ; elle étudie les formules des composés organiques, leurs propriétés et leurs réactions chimiques correspondantes....

Le but de cet exercice est d'étudier les propriétés de quelques composés organiques et puis de réaliser une réaction d'estérification.

1- Structure, Groupe fonctionnel et Isomérie :

On dispose, au laboratoire, de six composés organiques mentionnés dans le document-1 :

Document-1		
I	II	III
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3$	2-methylpropan-2-ol	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$
IV	V	VI
Composé IV	Butan-2-ol	Methanoate de 1-methylethyle

- 1.1. Donner les noms des groupes fonctionnels des composés (I) et (III).
- 1.2. Sachant que le composé IV est un acide carboxylique linéaire contenant 54.54 % en masse de carbone, montrer que ce composé est **l'acide butanoïque**.
- 1.3. Identifier dans le document-1 : - la molécule chirale. – la classe de l'alcool III.
- 1.4. Choisir, en justifiant, du document-1 : a- Deux isomères de position. b- Deux isomères de fonction.

2- Identification de quelques composés organiques :

Dans le but d'étudier les propriétés des composés II, III et IV, on réalise des tests chimiques dont les résultats doivent être notés dans le **document-2**.

Composé	Réaction avec un excès de solution de ($\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$) acidifiée	pH
II		Non réalisé
III		Non réalisé
IV		
Document-2		

- 2.1- Recopier et compléter le tableau du doc-2 par les observations obtenues à la fin des tests réalisés.
- 2.2- Ecrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de la réaction d'oxydation catalytique conduisant au composé (IV) à partir de l'un des composés du document-1.

3- Estérification :

Le **2-méthylpropan-1-ol** réagit avec l'**acide butanoïque (IV)** en présence de 2 mL d'acide sulfurique concentré, dans un montage de chauffage à reflux maintenu à 50 °C. On obtient à l'équilibre 0,33 mol d'un ester noté (X).

3.1- Ecrire l'équation de la réaction d'estérification correspondante, en utilisant les formules semi-développées, et donner le nom systématique de l'ester (X) obtenu.

3.2- Expliquer le rôle du chauffage à reflux.

3.3. Trois systèmes d'estérification similaires au système précédant sont performés, avec une seule modification dans chaque cas :

Système A : réaliser un chauffage à reflux à une température de 80 °C.

Système B : ajouter un agent déshydratant au système réactionnel.

Système C : sans montage de reflux (sans réfrigérant).

3.3.1. « La valeur de la constante d'équilibre K_c reste constante pour tous ces systèmes ». Expliquer cette affirmation.

3.3.2. Attribuer, en justifiant, le nombre de mole de l'ester obtenu à l'équilibre pour chaque système :

i -plus petit que 0.33 mol

ii- plus grand que 0.33 mol

iii- 0.33 mol

**BON TRAVAIL
ET MEILLEURS VŒUX POUR L'EXAMEN OFFICIEL**

	Exercice 1 : (7 point) Cinétique de la réaction d'oxydation des ions iodure I⁻	Note
1.1	Pipette jaugée 20 ml et pipette jaugée 30 ml	0,5
1.2	$n_0(I^-) = C_1 \times V_1 = 0.05 \text{ mol.L}^{-1} \times 30 \times 10^{-3} \text{ L} = 15 \times 10^{-3} \text{ mol}$ $[I^-] = \frac{n_0}{V_t} = \frac{15 \times 10^{-3}}{50 \times 10^{-3}} = 0.3 \text{ mol/L.}$ RS $n_0(H_2O_2) = n I^- / 2 = 0.0075 \text{ mol}$; $n = C_2 \times V_2$; $C_2 = n / 20 \times 10^{-3} \text{ L} = 0.0075 / 20 \times 10^{-3} \text{ mol}$ $[H_2O_2] = 0.375 \text{ mol/L.}$	0,5
1.3	selon le R.C.S : $\frac{n(I^-)_{initial}}{2} = \frac{n(I_2)_{final}}{1}$; $[I_2]_{final} = \frac{[I^-]_{initial}}{2} = 0.15 \text{ mol/L.}$ donc la courbe 1 correspond à cette variation car cette courbe est croissante et ne dépasse pas 0.15 mol/L.	0,5 0,25
1.4	A chaque t : $n(I^-)_t = n_0(I^-) - n_{réagi}(I^-)$. Selon le R.C.S : $n_{réagi}(I^-)/2 = n_{formé}(I_2)$ à t $\frac{1}{2}$: $n(I^-)_{réagi}/2 = n(I_2)_{max}/2$ Donc : $n(I^-)_{t1/2} = n_0(I^-) - n_{formé}(I_2)_{max}$ en divisant sur le volume total. $[I^-]_{t1/2} = 0.3 \text{ mol.L}^{-1} - [I_2]_{max}$	1
2.1.	La concentration des réactifs est un facteur cinétique, lorsque [I ⁻] et [H ₂ O ₂] diminuent la vitesse de formation de I ₂ diminue. La durée de formation de la première moitié de I ₂ est inférieure de la seconde moitié, donc : $t_{1/2} < \frac{t_{\infty}}{2}$; $t_{\infty} > 2t_{1/2}$ (b)	0,5 0,25
2.2	$[I^-]_{initiale} = 0.3 \text{ mol/L.}$ $[I^-]_{15 \text{ min}} = 0.3 - 0.15 = 0,15 \text{ mol/L}$ $[I^-]_{55 \text{ min}} = 0$ 	1
2.3	Par dilution, [H ₂ O ₂] et [I ⁻] diminuent, alors la vitesse diminue car la conc des réactifs est un facteur cinétique. Aussi la [I ₂] final dans chaque expérience diminue car le volume de la solution augmente. La température est un facteur cinétique, lorsqu'elle diminue, la vitesse de formation de I ₂ diminue, donc à chaque t, [I ₂] (expérience b) < [I ₂] (expérience a). Expérience (a) correspond à la courbe 2 Expérience (b) correspond à la courbe 3	0,25 0,25 0,5 0,25
2.4	Faux, car H ₂ O ₂ sera en excès et [I ₂] max dépend seulement du n du réactif limitant qui est I ⁻ maintenant selon le RS Alors puisque n I ⁻ reste constant donc [I ₂] max reste constante	0,25 0,25 0,25

part	Exercice 2 : (6 point) Dosage pH-métrique d'acide fort-base forte.	Note
1.1	L'équation de dissociation est $HA + H_2O \rightarrow H_3O^+ + A^-$	0,25
1.2	Le matériel qu'on a besoin pour cette préparation : Fiole jaugée 50mL - Balance digitale - spatule - verre de montre et entonnoir.	0,75
1.3	Pour un acide fort, par dilution 10 fois, pH augmente 1 unité.	0,5
1.4	$F = C_0/C_f$ et pour un acide fort : $pH = -\log C_a$; $C_a = 10^{-pH}$ $F = 10^{-pH_0} / 10^{-pH_1} = 10^{(pH_1 - pH_0)}$	0,5
2.1	Pour une base forte à 25°C $pH = 14 + \log C_b$ Alors, $C_b = 10^{pH-14} = 10^{11,9-14} = 7,9 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.	0,5
2.2	L'équation de la réaction de dosage : $H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2 H_2O$	0,25
2.3	A l'équivalence les réactifs réagissent en rapports stœchiométriques : $n(H_3O^+)_{\text{présent initialement dans le bécher}} = n(HO^-)_{\text{ajouté par la burette}}$ $Ca \times Va = Cb \times Vb_E \Rightarrow Ca \times 10 \times 10^{-3} = 7,9 \times 10^{-3} \times 5 \times 10^{-3}$ Alors, $Ca = 3,95 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.	1
2.4	La masse de $HA = n \times M = Ca \times V_{\text{sol.}} \times M = 3,95 \times 10^{-3} \times 500 \times 10^{-3} \times 229 = 0,45 \text{ g}$ % massique de $HA = \text{masse de } HA / \text{mass de l'échantillon} \times 100 = 0,45 / 0,65 \times 100 = 69,2\%$	0,5
2.5	Le volume de l'eau ajouté dans le bécher au début de dosage n'affecte pas le volume de base ajoutée afin d'atteindre l'équivalence, puisque le nombre de mol d'acide présent dans le bécher est conservé (durant la dilution), alors $n HO^-_{\text{ajouté}} = CbVb_E = \text{constante}$.	0,5
2.6	Par addition de 2,5 mL, la solution est avant l'équivalence ou l'acide est en excès $H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2 H_2O$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{ccccccc} A \text{ t}=0 & n_a & n_b & & & & \\ & na & nb & 0 & & & \end{array}$ </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{ccccccc} A \text{ t final} & na - nb & 0 & & & & \end{array}$ </div> </div> <p>$pH = -\log [H_3O^+]_f = -\log (na - nb) / V_t$ $na - nb = CaVa - CbVb = 0,00395 \times 0,01 - 0,0079 \times 0,0025 = 1,975 \times 10^{-5} \text{ mol}$ $pH = -\log(1,975 \times 10^{-5} / (10 + 2,5 + 5) \times 10^{-3}) = 2,95$</p>	0,25 0,5 0,5

part	Exercice 3: (7 point) Chimie organique	Note
1.1	Le groupe fonctionnel dans I est le groupe carbonyle -CO- Le groupe fonctionnel dans III est le groupe hydroxyle -OH	0,5
1.2	Acide carboxylique de formule $C_nH_{2n}O_2$ Loi de proportionnalité : $M_c \times n / \% C = M_{C_nH_{2n}O_2} / 100$ Donc par calcul $n = 4$ formule $C_4H_8O_2$ $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$	0,5
1.3	Molécule chirale : butan-2-ol $CH_3-CHOH-CH_2-CH_3$; car elle contient un carbone asymétrique lié à 4 groupes différents. Alcool III est primaire car le C fonctionnel est lié à un seul groupe alkyle R.	0,5 0,5
1.4	a- deux isomères de position sont III et V car la position du groupe OH diffère. b- deux isomères de fonction sont VI et IV car ils possèdent la même formule moléculaire $C_4H_8O_2$ mais de différentes familles (groupes fonctionnels différents)	0,5 0,5
2.1	Le composé II : pas de changement de couleur. Le composé III : changement de couleur de violet à l'incolor. Le composé IV : pas de changement de couleur. $pH < 7$	0,25 0,25 0,25

2.2	Equation d'oxydation est : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH} + \text{H}_2\text{O}$	0.5
3.1	L'équation de esterification est : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH} + \text{CH}_3\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO-CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-CH}_3 + \text{H}_2\text{O}.$ Le nom systématique de l'ester est butanoate de 2-methylpropyle.	0.5 0,25
3.2	Le chauffage a reflux : Le chauffage augmente la température qui est un facteur cinétique, donc la vitesse augmente et le système atteint l'équilibre rapidement. Le reflux réduit la perte des réactifs par condensation des vapeurs qui retournent au milieu réactionnel et plus d'ester sera formé et le rendement augmente.	0,25 0,25
3.3.1	La constant d'équilibre Kc dépend seulement de la température et puisque l'estérification est athermique, Kc reste la même dans tous les cas.	0.25
3.3.2	Système B : L'addition de l'agent déshydratant, absorbe l'eau, durant sa formation, ce qui favorise le déplacement d'équilibre dans le sens 1. Le nombre de mole de l'ester formé à l'équilibre doit être plus grand que 0. 33 mol. Système A : lorsque la température augmente, le nombre de mol d'ester forme a l'équilibre reste constant car l'estérification est athermique. n ester = 0,33 mol. Système C : sans reflux, les [réactifs] acide et alcool diminuent par vaporisation, alors le système se déplace dans le sens 2, n ester à l'équilibre diminue et sera plus petit que 0,33 mol.	0.5 0.25 0,5