

**Cette épreuve est constituée de trois exercices. Elle comporte quatre pages numérotées de 1 à 4. L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé.**

**Traiter les trois exercices suivants:**

**Premier exercice (7 points)  
Dosage d'un produit ménager**

Sur l'étiquette d'un flacon contenant un produit ménager liquide utilisé pour déboucher les canalisations, on trouve, entre autres, l'indication suivante : 20 % en masse d'hydroxyde de sodium. Le but de cet exercice est de vérifier la valeur du pourcentage massique indiquée ci- haut.

**Données :**

- Masse molaire en  $\text{g.mol}^{-1}$  :  $M(\text{NaOH}) = 40$ .
- 

Couple acide/base	$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$
$\text{pK}_a$	0	4,8	14

**1- Etude préliminaire**

Dans le but de déterminer le pourcentage massique de l'hydroxyde de sodium dans ce produit ménager, on réalise les deux étapes préliminaires suivantes :

- Première étape : On pèse 100 mL de ce produit ménager ; on trouve une masse de 120 g.
- Deuxième étape : On prépare une solution S en diluant 50 fois un certain volume de ce produit.

- 1.1- Calculer la masse volumique de ce produit ménager.
- 1.2- Choisir, en justifiant, des trois ensembles suivants celui qui est convenable pour réaliser, avec précision, la dilution dans la deuxième étape.

Ensemble (a)	Ensemble (b)	Ensemble (c)
- Bécher de 50 mL - Erlenmeyer de 500 mL - Pipette jaugée de 10 mL	- Bécher de 50 mL - Fiole jaugée de 1000 mL - Pipette jaugée de 20 mL	- Bécher de 50 mL - Éprouvette graduée de 1000 mL - Pipette jaugée de 20 mL

**2- Dosage de la solution S par une solution d'acide chlorhydrique**

On dose un volume  $V_1 = 10,0 \text{ mL}$  de la solution S avec une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

- 2.1- Écrire l'équation de la réaction de dosage.
- 2.2- Déterminer la concentration molaire de la solution S en hydroxyde de sodium, sachant que le volume de la solution acide versé pour atteindre l'équivalence est  $V_{2E} = 11,2 \text{ mL}$ .

- 2.3- Calculer la concentration du produit ménager en hydroxyde de sodium.  
 2.4- Déduire le pourcentage massique de l'hydroxyde de sodium dans ce produit ménager.  
 2.5- Préciser si le pourcentage indiqué par le fabricant est vérifié, sachant que la différence entre la valeur indiquée et celle déterminée expérimentalement ne doit pas dépasser 5 %.

### **3- Dosage de la solution S par une solution d'acide éthanóique**

On peut doser la solution S en utilisant une solution d'acide éthanóique,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , à la place de la solution d'acide chlorhydrique.

- 3.1- Écrire l'équation de la réaction entre  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et les ions  $\text{HO}^-$ .  
 3.2- Cette réaction est unique et rapide. Montrer qu'elle peut être utilisée comme une réaction de dosage.  
 3.3- Comparer, en se basant sur les espèces chimiques présentes, le pH à l'équivalence dans ce dosage à celui du dosage réalisé dans la partie 2 de cet exercice.

## **Deuxième exercice (7 points)**

### **Hydrolyse d'un ester**

La réaction entre un ester et l'eau est lente et limitée. Elle est représentée par l'équation suivante : Ester + Eau  $\rightleftharpoons$  Acide + Alcool.

Le but de cet exercice est d'étudier la cinétique de l'hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle.

#### **1- Réaction d'hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle**

- 1.1- Écrire l'équation de la réaction d'hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle, en utilisant les formules semi-développées des composés organiques.  
 1.2- Préciser l'effet de la présence d'un large excès d'eau sur le rendement de la réaction d'hydrolyse.

#### **2- Suivi cinétique de la réaction d'hydrolyse**

À l'instant  $t = 0$ , on place 10 tubes, contenant chacun  $1,0 \cdot 10^{-4}$  mol d'éthanoate d'éthyle et un large excès d'eau, dans une étuve maintenue à une température de  $40^\circ\text{C}$ .

À une date  $t$ , on prélève un tube qu'on immerge dans la glace puis on dose l'acide formé (noté HA) à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $C_b = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On répète cette opération pour les autres tubes.

L'équation de la réaction de dosage est la suivante :



- 2.1- Justifier le refroidissement du système réactionnel avant de réaliser le dosage.  
 2.2- Montrer que le nombre de moles d'ester restant dans chaque tube, à tout instant  $t$ , et le volume  $V_{\text{bE}}$  sont reliés par la relation :

$$n(\text{ester})_t = 1,0 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-5} \times V_{\text{bE}}$$

où  $V_{\text{bE}}$ , exprimé en mL, est le volume d'hydroxyde de sodium versé pour atteindre l'équivalence à l'instant  $t$ .

#### **3- Exploitation des résultats**

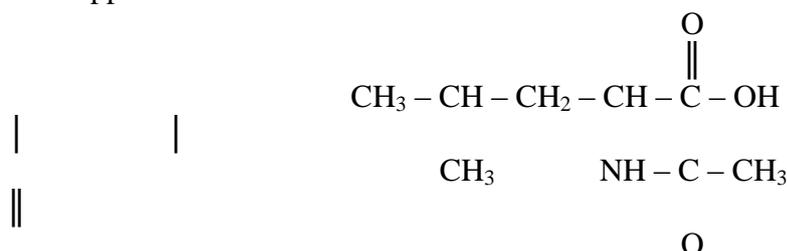
- 3.1- Calculer le nombre de moles de l'ester manquant dans le tableau suivant :

t(min)	0	10	20	30	40	50	60	90	$t_\infty$
$V_{\text{bE}}$ (mL)		2,1	3,7	5,0	6,1	6,9	7,5	8,6	
$n(\text{ester})$ ( $10^{-5}$ mol)	10	7,9	6,3	5,0	3,9	3,1	2,5		0,0

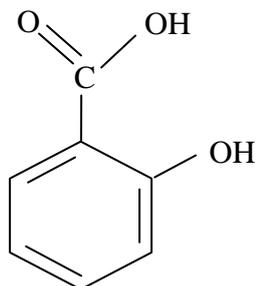
- 3.2- Tracer, sur un papier millimétré, la courbe :  $n(\text{ester}) = f(t)$  dans l'intervalle de temps [0 – 90 min].  
Prendre les échelles suivantes : 1 cm pour 10 min en abscisses et 1 cm pour  $1,0 \cdot 10^{-5}$  mol en ordonnées.
- 3.3- Déterminer à l'instant  $t = 40$  min la vitesse de disparition de l'ester.
- 3.4- Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction,  $t_{1/2}$ .
- 3.5- Préciser un moyen, autre que le chauffage, pour réduire  $t_{1/2}$  de cette réaction.

### Troisième exercice (6 points) Molécules de quelques médicaments

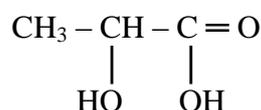
L'acétyl-leucine est utilisé comme médicament symptomatique des états vertigineux. Sa formule semi-développée est :



La kératose pileuse est une maladie de peau qui peut être traitée par une crème hydratante contenant au moins 2% d'acide salicylique et/ou d'acide lactique.



Acide salicylique



Acidelactique

Le but de cet exercice est d'étudier quelques propriétés des molécules des composés cités ci-haut.

#### 1- Structure moléculaire

- 1.1- Nommer le groupe fonctionnel commun aux trois molécules : acétyl-leucine, acide salicylique et acide lactique.
- 1.2- Ecrire la formule moléculaire de l'acide salicylique.
- 1.3- Recopier la formule de la molécule de l'acétyl-leucine, encadrer et nommer le groupe fonctionnel que les deux autres molécules n'en ont pas.
- 1.4- Justifier la chiralité de la molécule de l'acide lactique.
- 1.5- Représenter, d'après Cram, les deux énantiomères de l'acide lactique.

#### 2- Hydrolyse de l'acétyl-leucine

Il est conseillé de conserver ce médicament à l'abri de l'humidité.

- 2.1- Ecrire l'équation de l'hydrolyse de l'acétyl-leucine.
- 2.2- Donner le nom systématique de chacun des produits de cette réaction.

### 3- Acide salicylique

L'acide salicylique est utilisé dans l'hémisynthèse de l'aspirine. Il est encore utilisé dans la préparation d'un composé odorant (E) nommé salicylate de méthyle.

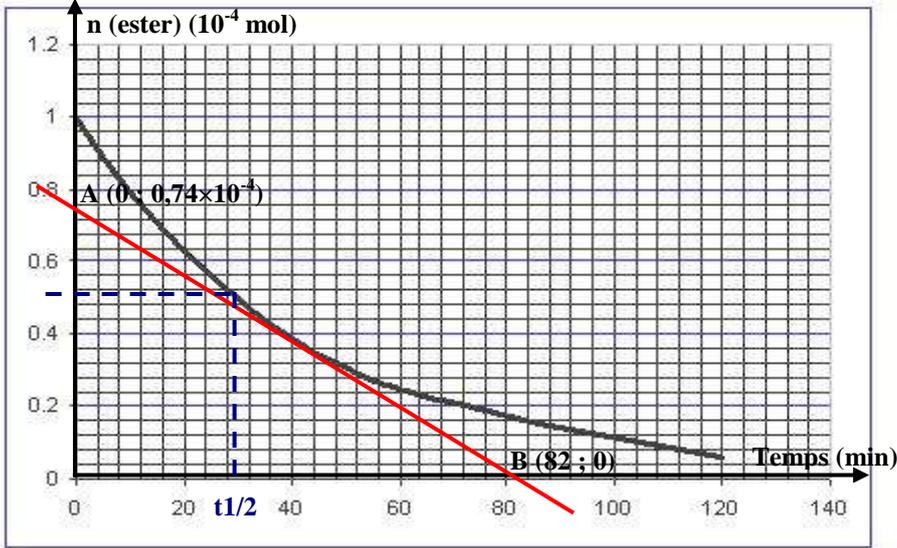
- 3.1- Ecrire les formules semi-développées des composés (A) et (B) figurant dans l'équation suivante :  
Acide salicylique + anhydride éthanoïque  $\rightarrow$  (A) + (B)
- 3.2- Ecrire l'équation de préparation de (E) à partir de l'acide salicylique.
- 3.3- Dégager le nom du groupe fonctionnel créé dans les deux réactions précédentes.

دورة العام 2013 الإستثنائية	امتحانات الشهادة الثانوية العامة الفرع : علوم عامة و علوم حياة	وزارة التربية والتعليم العالي المديرية العامة للتربية دائرة الامتحانات
	مسابقة في مادة الكيمياء المدة ساعتان	مشروع معيار التصحيح

**Premier exercice (7 points)**  
**Dosage d'un produit ménager**

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	La masse volumique de ce produit est : $\mu = \frac{m(\text{solution})}{V(\text{solution})} = \frac{120}{100} = 1,2 \text{ g.mL}^{-1}.$	0.5
1.2	Dans une dilution, n (soluté) apporté ne change pas : $C_o.V_o = C_f.V_f$ . Le facteur de dilution est $F = \frac{C_o}{C_f} = \frac{V_f}{V_o} = 50$ . Avec $V_f$ est le volume de la fiole jaugée et $V_o$ est le volume de la pipette jaugée qu'il faut utiliser dans la dilution du produit ménager. D'où l'ensemble à choisir est l'ensemble (b).	1
2.1	L'équation de la réaction : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}.$	0.5
2.2	À l'équivalence, $n(\text{HO}^-)$ dans $V_1 = n(\text{H}_3\text{O}^+)$ dans $V_{2E}$ ; $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_{2E} \text{ et } C_1 = \frac{0,1 \times 11,2}{10} = 0,112 \text{ mol.L}^{-1}.$	0.75
2.3	La concentration de la soude dans le produit ménager est : $C = 0,112 \times 50 = 5,56 \text{ mol.L}^{-1}.$	0.5
2.4	La masse de la soude dans 1 L du produit ménager est : $m = 5,56 \times 40 = 224 \text{ g}.$ La masse de 1 L du produit ménager est 1200 g. Le pourcentage est alors : $\frac{224 \times 100}{1200} = 18,66 \%$ .	1
2.5	La différence est : $\frac{20 - 18,66}{20} \times 100 = 6,7\%$ . Cette différence dépasse la valeur acceptable 5 %. L'indication n'est pas vérifiée.	0.5
3.1	L'équation de la réaction est : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}.$	0.5
3.2	$\Delta pK_a = pK_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) - pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 14 - 4,8 = 9,2$ . $K_R = 10^{9,2} > 10^4$ . La réaction est totale, elle rapide et unique, elle peut être donc utilisée comme réaction de dosage.	0.75
3.3	Dans le dosage précédent, les espèces présentes sont $\text{Na}^+$ , $\text{Cl}^-$ et l'eau. $\text{Na}^+$ et $\text{Cl}^-$ sont indifférents dans l'eau et le pH sera celui de l'eau (pH = 7). Dans ce dosage, les espèces majoritaires à l'équivalence, autres que l'eau, sont $\text{Na}^+$ qui est indifférent et $\text{CH}_3\text{COO}^-$ qui réagit avec l'eau et rend le milieu basique. Ainsi, le pH à l'équivalence est plus grand que 7.	1

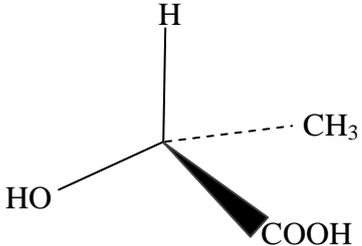
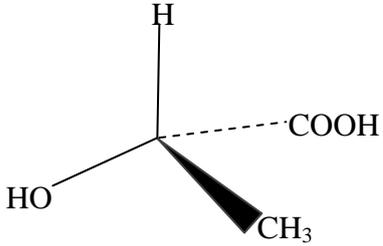
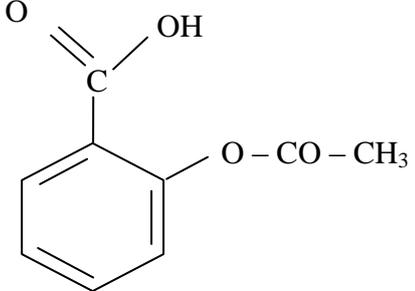
**Deuxième exercice (7 points)**  
**Hydrolyse d'un ester**

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	L'équation de la réaction d'hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle est : $\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{COOH} + \text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	0.75
1.2	La présence de l'eau en large excès favorise la réaction de l'hydrolyse de l'ester et le rendement de la réaction augmente.	0.5
2.1	Le refroidissement du système réactionnel avant de réaliser le dosage bloque la réaction toute réaction autre de la réaction de dosage.	0.5
2.2	$n(\text{ester}) \text{ réagissant} = n(\text{acide}) \text{ formé} = n(\text{HO}^-) \text{ versé à l'équivalence} = C_b V_{bE} = 0,010 \times V_{bE} \times 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-5} \times V_{bE}$ $n(\text{ester})_t = n(\text{ester})_{\text{initial}} - n(\text{ester})_{\text{réagissant}} = 1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-5} V_{bE}$	1.25
3.1	$n(\text{ester}) \text{ à } 90 \text{ min} = (1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-5} \times 8,6) = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$	0.5
3.2	Tracé de la courbe $n(\text{ester}) = f(t)$ . 	1
3.3	La vitesse instantanée de disparition de l'ester est définie par : $v = - \frac{d n(\text{ester})}{dt}$ Elle est égale à l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe $n(\text{ester}) = f(t)$ au point de la courbe d'abscisse 40 min. $D, \text{où : } v_{t=40} = - \frac{y_B - y_A}{x_B - x_A} = - \frac{0 - 0,74 \times 10^{-4}}{82} = 9,0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}.$	1
3.4	Le temps de demi-réaction correspond au temps au bout duquel on a disparition de la moitié de la quantité initiale de l'ester, ce qui correspond à $0,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ . Le temps de demi-réaction sera l'abscisse de point de la courbe dont l'ordonnée est $0,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ , $t_{1/2} = 30 \text{ min}$ .	1
3.5	On ajoute au milieu réactionnel un catalyseur tel que l'acide sulfurique concentré. La vitesse de disparition de l'ester augmente et par suite $t_{1/2}$ diminue.	0.5

**Troisième exercice (6 points) (S.G)**  
**Identification d'un alcool**

Partie de la Q.	Corrigé	Note
<b>1.1</b>	<p>La masse molaire de A est : <math>12n + 2n + 2 + 16 = 14n + 18</math>.</p> <p>Le % en masse d'oxygène : <math>\frac{16}{14n + 18} \times 100 = 21,62</math>.</p> <p>Le nombre d'atome de carbone est <math>n = \frac{1600 - 389,16}{302,68} = 4</math>.</p> <p>La formule moléculaire de A est <math>C_4H_{10}O</math></p>	<b>0.75</b>
<b>1.2</b>	<p>Les formules semi-développées des alcools isomères de A sont :</p> <p><math>CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH</math> ; <math>CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_3</math> ;  <math>CH_3 - \underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH} - CH_2OH</math> et <math>CH_3 - \underset{\substack{  \\ CH_3}}{COH} - CH_3</math></p>	<b>1</b>
<b>2.1</b>	<p>Le composé qui donne un précipité jaune avec la 2,4-DNPH peut être un aldéhyde, qui provient de l'oxydation ménagée d'un alcool primaire, ou une cétone, qui provient de l'oxydation ménagée d'un alcool secondaire. Les noms des alcools sont donc : butan-1-ol ; 2-méthylpropan-1-ol et butan-2-ol.</p>	<b>1</b>
<b>2.2.1</b>	<p>Parmi ces trois alcools, le butan-2-ol, qui est un alcool secondaire, est le seul qui donne, par déshydratation intramoléculaire, deux alcènes d'après la règle de Zaytzev : majoritaire et minoritaire.</p>	<b>0.75</b>
<b>2.2.2</b>	<p>La formule semi-développée de l'alcène majoritaire est :</p> <p><math>CH_3 - CH = CH - CH_3</math></p>	<b>0.25</b>
<b>3.1</b>	<p>L'équation est :</p> <p><math>CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_3 + PCl_5 \rightarrow CH_3 - CH_2 - CHCl - CH_3 + POCl_3 + HCl</math></p>	<b>0.5</b>
<b>3.2</b>	<p>L'équation de la réaction de déshydratation inter moléculaire est :</p> <p><math>2 CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_3 \rightarrow CH_3 - CH_2 - \underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH} - O - \underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH} - CH_2 - CH_3 + H_2O</math></p>	<b>0.5</b>
<b>3.3</b>	<p><math>CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_3 \rightarrow CH_3 - CH_2 - CO - CH_3 + H_2</math></p>	<b>0.5</b>
<b>3.4</b>	<p><math>CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_3 + CH_3 - CH(CH_3) - COOH \rightleftharpoons</math>  <math>CH_3 - CH(CH_3) - COO - \underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH} - CH_2 - CH_3 + H_2O</math></p>	<b>0.75</b>

**Troisième exercice (6 points) (S.V)**  
**Molécules de quelques médicaments**

Question	Réponse	Note	
1.1	Le groupe fonctionnel commun à ces trois molécules est le groupe carboxyle.	0.25	
1.2	La formule moléculaire de l'acide salicylique est C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> .	0.5	
1.3	$  \begin{array}{ccccccc}  & & & & \text{O} & & \\  & & & &    & & \\  \text{CH}_3 - & \text{CH} - & \text{CH}_2 - & \text{CH} - & \text{C} - & \text{OH} \\  &   & &   & & & \\  & \text{CH}_3 & & \text{NH} - & \text{C} - & \text{CH}_3 \\  & & & &    & & \\  & & & & \text{O} & &   \end{array}  $ <p>C'est le groupe amide.</p>	0.5	
1.4	La molécule de l'acide lactique est chirale car elle contient un carbone asymétrique.	0.5	
1.5	Les deux énantiomères sont : <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div>	0.75	
2.1	L'équation de l'hydrolyse de l'acétyl-leucine est : $  \begin{array}{ccccccc}  & & & & \text{O} & & \\  & & & &    & & \\  \text{CH}_3 - & \text{CH} - & \text{CH}_2 - & \text{CH} - & \text{C} - & \text{OH} \\  &   & &   & & & \\  & \text{CH}_3 & & \text{NH} - & \text{C} - & \text{CH}_3 \\  & & & &    & & \\  & & & & \text{O} & &   \end{array}  + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \begin{array}{ccccccc}  & & & & \text{O} & & \\  & & & &    & & \\  \text{CH}_3 - & \text{CH} - & \text{CH}_2 - & \text{CH} - & \text{C} - & \text{OH} \\  &   & &   & & & \\  & \text{CH}_3 & & \text{NH}_2 & & &   \end{array}  $	0.75	
2.2	CH <sub>3</sub> COOH est l'acide éthanoïque et le second produit est l'acide 2- amino- 4 - méthylpentanoïque.	0.75	
3.1	Formule de (A) est : <div style="text-align: center;">  </div>	formule de (B) est : CH <sub>3</sub> COOH	0.75
3.2	L'équation de cette réaction est : $  \text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \underset{\text{O}}{\underset{  }{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}  $	0.75	
3.3	Le groupe fonctionnel créé dans ces deux réactions est le groupe ester.	0.5	

