


المادة: الكيمياء – اللغة الفرنسية الشهادة: الثانوية العامة الفرع: علوم الحياة نموذج رقم: 1 / 2019 المدة: ساعتان	الهيئة الأكاديمية المشتركة قسم: العلوم	 المركز التربوي للبحوث والإنتاج
---	---	---

Cette épreuve est constituée de trois exercices. Elle comporte 4 pages numérotées de 1 à 4.  
Traiter les trois exercices suivants:

### Exercice 1 (7 points) Ammonitrate granulé

L'ammonitrate granulé est un engrais azoté minéral à base de nitrate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ , très utilisé en agriculture. L'azote se trouve sous forme des ions ammoniums  $\text{NH}_4^+$  et des ions nitrate  $\text{NO}_3^-$  à égalité.

Le nitrate d'ammonium est très soluble dans l'eau, sa dissolution dans l'eau est totale selon l'équation:



Sur l'étiquette d'un sac de cet engrais, on lit l'indication suivante « pourcentage massique en élément azote N = 30% ».

#### Document-1

Le but de cet exercice est d'étudier le caractère acide des ions ammoniums  $\text{NH}_4^+$  et de vérifier l'indication de l'étiquette en effectuant un dosage de ces ions à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$ ) en présence d'un indicateur coloré convenable.

**Données :** - L'étude est effectuée à  $T = 25^\circ\text{C}$ .

-  $\text{pK}_a (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$  ;  $\text{pK}_a (\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-) = 14$ .

- Masse molaire d'azote en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  :  $M_{(\text{N})} = 14$ .

#### 1. Etude du caractère acide des ions $\text{NH}_4^+$

Les ions  $\text{NH}_4^+$  se comportent dans l'eau comme un monoacide.

**1.1.** Ecrire l'équation de la réaction des ions  $\text{NH}_4^+$  avec l'eau.

**1.2.** Déterminer la constante de réaction  $K_R$ .

**1.3.** En déduire que la réaction des ions  $\text{NH}_4^+$  avec l'eau est limitée.

#### 2. Préparation de la solution (S) d'ammonitrate

Une solution (S) d'ammonitrate de volume  $V_S = 500 \text{ mL}$  est préparée en dissolvant totalement une masse  $m = 3,0 \text{ g}$  de cet engrais dans l'eau distillée.

Le **document-2** représente deux ensembles de matériel  $E_1$  et  $E_2$  pour préparer la solution (S).

$E_1$	$E_2$
Balance de précision, verre de montre, spatule, entonnoir, fiole jaugée de 500 mL.	Spatule, verre de montre, entonnoir, éprouvette de 500 mL.

#### Document-2

Choisir du **document-2** l'ensemble le plus convenable pour préparer la solution (S). Justifier.

### 3. Dosage colorimétrique des ions $\text{NH}_4^+$ présents dans l'engrais azoté

Un échantillon de volume  $V_a = 10,0 \text{ mL}$  d'une solution (S) est dosé par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

L'équivalence est atteinte pour un volume de base versé  $V_{bE} = 7,0 \text{ mL}$ .

3.1. Le **Document-3** représente l'ensemble du matériel utilisé pour réaliser un dosage.

Relever un du matériel qui n'est pas nécessaire à utiliser dans ce dosage. Justifier.

pH-mètre et son électrode, bécher 100mL, agitateur et son barreau, burette, support universel.
--

**Document-3**

3.2. Ecrire l'équation de la réaction du dosage.

3.3. En se basant aux espèces présentes dans le bécher à l'équivalence. Préciser l'indicateur le plus convenable du **document-4**, à utiliser pour réaliser ce dosage.

Indicateur coloré	Zone de virage en pH
Rouge de Méthyle	Rouge 4,2 – 6,2 Jaune
Jaune d'alizarine	Jaune 10 – 12 Violet

**Document-4**

3.4. Déterminer la concentration des ions  $\text{NH}_4^+$  dans l'échantillon prélevé.

3.5. Montrer que le nombre de mole total d'azote (N) présent dans la solution (S) est  $n_{(N)} = 0,07 \text{ mol}$ .

3.6. Calculer le pourcentage massique en élément azote (N) de l'engrais ammonitrate.

3.7. Vérifier si l'indication de l'étiquette est acceptable sachant que l'écart relatif ne doit pas dépasser 5%.

### Exercice 2 (6 points)

### Etude cinétique d'une réaction

Le 2-chloro-2-méthylpropane  $(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{Cl}$  réagit avec l'eau pour former un alcool et de l'acide chlorhydrique. La réaction est lente et totale, elle est représentée par l'équation :



Le but de cet exercice est d'étudier la cinétique de cette réaction.

**Données:** 2-chloro-2-méthylpropane liquide : - Masse molaire:  $M = 92,5 \text{ g.mol}^{-1}$ .

- Masse volumique:  $\rho = 0,85 \text{ g.mL}^{-1}$ .

#### 1. Etude préliminaire des constituants

1.1. Donner le nom systématique de l'alcool formé.

1.2. Corriger les deux propositions suivantes. Justifier.

1.2.1. L'eau joue le rôle d'un catalyseur dans cette réaction.

1.2.2. L'alcool formé donne une cétone par oxydation ménagée.

#### 2. Etude cinétique

Dans une fiole jaugée, on introduit un volume  $V = 1,0 \text{ mL}$  de 2-chloro-2-méthylpropane et un solvant convenable afin d'obtenir une solution (S) de volume  $V_S = 25,0 \text{ mL}$ .

A l'instant  $t = 0$  min, on déclenche un chronomètre en versant un volume  $V' = 5,0\text{mL}$  de la solution (S) dans un bécher contenant de l'eau distillée en excès. Le suivi du nombre de mole des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  au cours du temps par un dosage approprié a permis d'obtenir les résultats du **document-1**.

temps (min)	0	2,5	5	7,5	10	12,5	15	17,5	20
$n(\text{H}_3\text{O}^+)$ mmol	0	0,72	1,12	1,35	1,52	1,58	1,61	1,63	1,64

**Document-1**

- 2.1. Montrer que le nombre de mole initial de 2-chloro-2-méthylpropane introduit dans le bécher est  $n_0 = 1,8 \cdot 10^{-3}$  mol.
- 2.2. Tracer la courbe représentant la variation du nombre de moles de  $(\text{H}_3\text{O}^+)$  en fonction du temps:  $n(\text{H}_3\text{O}^+) = f(t)$  dans l'intervalle de temps  $[0 - 20 \text{ min}]$ .  
Prendre les échelles suivantes: Abscisses:  $1 \text{ cm} \rightarrow 2 \text{ min}$  et ordonnées:  $1 \text{ cm} \rightarrow 0,2 \text{ mmol}$ .
- 2.3. Préciser, graphiquement, la variation de la vitesse instantanée de formation de  $\text{H}_3\text{O}^+$  en fonction du temps.
- 2.4. Indiquer le facteur cinétique responsable de cette variation.
- 2.5. On donne les deux propositions suivantes. En cas où la proposition est correcte la justifier et en cas où elle est fautive la corriger.
  - 2.5.1. La vitesse de la réaction à un instant (t) donné est le double de la vitesse de disparition de l'eau au même instant.
  - 2.5.2. Au temps  $t = 7,5$  min, le nombre de mole de 2-chloro-2-méthylpropane restant dans le mélange réactionnel est  $n_{\text{restant}} = 0,45$  mmol.
- 2.6. Déterminer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

### Exercice 3 (7 points)

### Ester à odeur de Jasmin

Pour la synthèse de l'ester essentiel de l'essence de jasmin, l'éthanoate de benzyle, on dispose au laboratoire les composés suivants :

Acide éthanoïque, anhydride éthanoïque et alcool benzylique.

<b>Formules semi - développées</b>
Alcool benzylique $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
Ethanoate de benzyle $\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$
<b>Document-1</b>

Le but de cet exercice est de comparer l'action de l'acide éthanoïque et de l'anhydride éthanoïque sur l'alcool benzylique dans la synthèse de l'éthanoate de benzyle et d'étudier la réaction de saponification de cet ester.

**Données :** - Masse molaire de l'alcool benzylique:  $M_{(\text{alcool benzylique})} = 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  
- Masse molaire de l'éthanoate de benzyle:  $M_{(\text{éthanoate de benzyle})} = 150 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

#### 1. Préparation de l'éthanoate de benzyle à partir de l'acide éthanoïque

On mélange une quantité  $n_1 = 0,1$  mol d'acide éthanoïque avec une masse  $m_2 = 10,8$  g de l'alcool benzylique avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. On chauffe à reflux pendant un certain temps le mélange. L'ester recueilli à l'équilibre possède une masse  $m_{\text{exp}} = 9,9$  g.

En cas d'un mélange des réactifs équimolaire le rendement de l'estérification à l'équilibre est 66 % si l'alcool est primaire et 60% si l'alcool est secondaire.

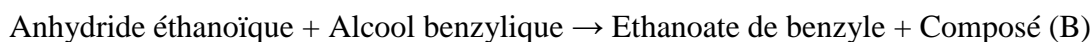
### Document-2

- 1.1. Ecrire l'équation de la réaction de cette synthèse en utilisant les formules semi-développées.
- 1.2. Choisir la bonne réponse. L'estérification à partir de l'acide éthanoïque et l'alcool benzylique est :
  - a. lente et totale
  - b. rapide et totale
  - c. lente et limitée
- 1.3. Déterminer le rendement de cette réaction.
- 1.4. En déduire la classe de l'alcool benzylique.
- 1.5. Préciser si l'élévation de la température améliore le rendement de cette réaction à l'équilibre.

### 2. Préparation de l'éthanoate de benzyle à partir de l'anhydride éthanoïque

On répète la même expérience en remplaçant l'acide éthanoïque par l'anhydride éthanoïque. Les réactifs sont mélangés en rapport stœchiométrique. A la fin de la réaction, on recueille une masse  $m'_{\text{exp}}$  du même ester.

L'équation nominale de cette synthèse totale est donnée par:




- 2.1. Ecrire la formule semi-développée de l'anhydride éthanoïque.
- 2.2. Identifier le composé (B).
- 2.3. Choisir la bonne réponse. Justifier.
  - a.  $m'_{\text{exp}} = 9,9 \text{ g}$
  - b.  $m'_{\text{exp}} = 15,0 \text{ g}$
  - c.  $m'_{\text{exp}} = 12,0 \text{ g}$
- 2.4. Donner un autre avantage de l'utilisation de l'anhydride éthanoïque dans la synthèse d'un ester.

### 3. L'éthanoate de benzyle dans la saponification

On traite maintenant une masse  $m = 1,5 \text{ g}$  de l'ester déjà préparé par une solution de soude de concentration  $C_b = 10,0 \text{ mol.L}^{-1}$  à haute température. Il se forme un composé (A) et l'alcool benzylique.

- 3.1. Ecrire l'équation de la réaction de saponification.
- 3.2. Donner le nom systématique du composé (A).
- 3.3. La réaction de saponification est lente et totale. Déterminer le volume minimal de la solution de soude utilisée pour avoir la saponification complète.

المادة: الكيمياء – اللغة الفرنسية الشهادة: الثانوية العامة الفرع: علوم الحياة نموذج رقم: 1 / 2019 المدة: ساعتان	الهيئة الأكاديمية المشتركة قسم: العلوم	 المركز التربوي للبحوث والإنماء
---	---	--

أسس التصحيح:

Partie de la question	Exercice 1 (7 points) Ammonitrate granulé	Note
	Réponse attendues	
1.1	$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$	0,5
1.2	$K_R = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = Ka = 10^{-pKa} = 10^{-9,2} = 6,3 \cdot 10^{-10}$	0,5
1.3	$K_R < 10^{-4}$ , alors la réaction est limitée.	0,5
2	L'ensemble E <sub>1</sub> est le plus convenable car on a besoin : - d'une balance, spatule et un verre de montre pour peser la masse m = 3,0 g de l'engrais. - d'une fiole jaugée de 500 mL et un entonnoir pour préparer le volume de 500 mL. La fiole jaugée est plus précise que l'éprouvette graduée pour mesurer V <sub>S</sub> .	1
3.1	Dans un dosage colorimétrique, on a besoin d'un indicateur coloré pour détecter l'équivalence. Alors on n'a pas besoin d'un pH-mètre et son électrode.	0,75
3.2	$NH_4^+ + HO^- \rightarrow NH_3 + H_2O$	0,5
3.3	Les espèces chimiques présentes dans le bécher à l'équivalence sont : NH <sub>3</sub> (base faible), H <sub>2</sub> O (neutre), NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> et Na <sup>+</sup> (ions spectateurs). Pour cela le milieu est basique à l'équivalence. Puisque le pH <sub>E</sub> > 7 alors l'indicateur le plus convenable est le Jaune d'alizarine [10 – 12] car pH <sub>E</sub> est inclus dans sa zone de virage.	1
3.4	À l'équivalence: $\frac{n_{NH_4^+}(\text{présent dans } V_a)}{1} = \frac{n_{HO^-}(\text{versé dans } V_{bE})}{1}$ ; C <sub>a</sub> V <sub>a</sub> = C <sub>b</sub> V <sub>bE</sub> ; C <sub>a</sub> = $\frac{0,1 \times 7}{10} = 0,07 \text{ mol.L}^{-1}$	0,75
3.5	Dans un volume 500mL d'une solution (S): n(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) = C <sub>a</sub> x V <sub>S</sub> = 0,07 x 0,5 = 0,035 mol. Selon le R.S: n(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) = n(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) = 0,035 mol. Alors le nombre de mole total d'azote (N) présent dans la solution (S): n <sub>(N)</sub> = 0,035 + 0,035 = 0,07 mol.	0,75
3.6	m <sub>(N)</sub> = n <sub>(N)</sub> x M <sub>(N)</sub> = 0,07 x 14 = 0,98 g $\% \text{ massique } N = \frac{m_{(N)}}{m_{(engrais)}} \times 100 = \frac{0,98}{3} \times 100 = 32,7\%$	0,5
3.7	$Ecart \text{ relatif} = \left  \frac{30 - 32,7}{30} \right  \times 100 = 9\% > 5\%$ Alors l'indication de l'étiquette est inacceptable.	0,25

Partie de la question	Exercice 2 (6 points) Etude cinétique d'une réaction	Note
Réponse attendues		
1.1.	2-méthylpropan-2-ol	0,25
1.2.1.	L'eau est un réactif car il participe à la réaction et change de nature.	0,5
1.2.2.	L'alcool formé est tertiaire et ne subit pas une oxydation ménagée.	0,5
2.1.	Dans 25 mL d'une solution(S) le nombre de mole de 2-chloro-2-methylpropane est : $n = \frac{m}{M} = \frac{\rho x V}{M} = \frac{0,85 x 1}{92,5} = 0,0092 mol;$ Dans 5 mL on a : $n_{(0)} = \frac{n x 5}{25} = \frac{0,0092 x 5}{25} = 1,8 \cdot 10^{-3} mol$	0,5
2.2.	<p>The graph plots the amount of <math>H_3O^+</math> in mmol on the y-axis (ranging from 0 to 1.8) against time in minutes on the x-axis (ranging from 0 to 20). The data points are connected by a blue curve that starts at the origin (0,0) and increases with a decreasing slope, approaching a horizontal asymptote at approximately 1.6 mmol. A black tangent line is drawn at <math>t = 4</math> min, and a vertical red line is drawn at <math>t = t_{1/2} \approx 3.5</math> min. The curve passes through the point <math>(4, 1.0)</math>.</p>	1
2.3.	La vitesse instantanée de formation de $H_3O^+$ est la pente de la tangente menée à la courbe au point d'abscisse t. Elle commence maximale à $t=0$ et diminue au cours du temps car la pente de la tangente à chaque point de la courbe diminue.	0,75
2.4.	La concentration des réactifs est le facteur cinétique responsable de cette variation car elle commence maximale et diminue au cours du temps.	0,25
2.5.1.	Faux. D'après le R.S. à tout instant t on a: $\frac{V_{(réaction)t}}{1} = \frac{V_{(H_2O)t}}{2}$ alors la vitesse de la réaction à un instant(t) donné est la moitié de la vitesse de disparition de l'eau au même instant.	0,75
2.5.2.	Vrai. A l'instant $t = 7,5$ min et d'après le R.S : $\frac{n(CH_3)_3C - Cl)_{réagi}}{1} = \frac{n_{(H_3O^+)obtenu}}{1} = 1,35 mmol$ alors $n(CH_3)_3C - Cl)_{restant} = n(CH_3)_3C - Cl)_0 - n(CH_3)_3C - Cl)_{réagi} = 1,8 - 1,35 = 0,45 mmol$	0,75
2.6.	$t_{1/2}$ est le temps nécessaire à la disparition de la moitié quantité du réactif limitant D'après le R.S: $\frac{n_{(0)}}{1} = \frac{n_{(H_3O^+)∞}}{1} = 1,8 \cdot 10^{-3} mol ; \frac{n_{(H_3O^+)∞}}{2} = 0,9 \cdot 10^{-3} mol = 0,9 mmol.$	0,75

	Graphiquement $t_{1/2} = 3,5$ min	
<b>Partie de la question</b>	<b>Exercice 3 (7 points) Ester à odeur de Jasmin</b>  <b>Réponse attendues</b>	<b>Note</b>
<b>1.1.</b>	$\text{CH}_3 - \text{COOH} + \text{HO} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	<b>0,5</b>
<b>1.2.</b>	c. Lente et limitée.	<b>0,5</b>
<b>1.3.</b>	$n_{(\text{Alcool})} = \frac{m_2}{M} = \frac{10,8}{108} = 0,1 \text{ mol}$ <p>Le mélange des réactifs est équimolaire <math>n_{(\text{acide})} = n_{(\text{alcool})} = 0,1 \text{ mol}</math>  D'après R.S : <math>n_{(\text{acide})} = n_{(\text{ester})\text{theorique}} = 0,1 \text{ mol}</math>  <math>m_{(\text{ester})\text{theorique}} = n_{(\text{ester})\text{theorique}} \times M = 0,1 \times 150 = 15 \text{ g}</math></p> <p>Le rendement de la réaction est alors :</p> $R = \frac{m_{\text{ester}(\text{exp})}}{m_{(\text{ester})\text{theorique}}} \times 100 = \frac{9,9}{15} \times 100 = 66\%$	<b>1</b>
<b>1.4.</b>	Le mélange des réactifs est équimolaire et le rendement de l'estérification est 66% alors l'alcool (A) est un alcool primaire.	<b>0,5</b>
<b>1.5.</b>	L'augmentation de la température ne modifie pas le rendement à l'équilibre car la réaction est athermique, mais la vitesse de la réaction augmente.	<b>0,5</b>
<b>2.1.</b>	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$	<b>0,5</b>
<b>2.2.</b>	(B): $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ acide éthanóique.	<b>0,5</b>
<b>2.3.</b>	<b>b.</b> $m'_{\text{exp}} = 15,0 \text{ g}$ Les réactifs sont équimolaires et la réaction est totale. À la fin de la réaction on a : $\frac{n_{(\text{Acid})}}{1} = \frac{n_{\text{ester}(\text{formé})}}{1} = 0,1 \text{ mol}$ $m'_{(\text{ester})\text{formé}} = n \times M = 0,1 \times 150 = 15 \text{ g.}$	<b>1</b>
<b>2.4.</b>	La synthèse qui s'effectue en présence d'un anhydride d'acide est plus rapide que celle qui s'effectue à partir d'un acide carboxylique.	<b>0,5</b>
<b>3.1.</b>	$\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5 + (\text{Na}^+ + \text{HO}^-) \rightarrow (\text{CH}_3 - \text{COO}^- + \text{Na}^+) + \text{HO} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$	<b>0,5</b>
<b>3.2.</b>	Ethanoate de sodium	<b>0,25</b>
<b>3.3.</b>	D'après le R.S. $\frac{n_{(\text{ester})}}{1} = \frac{n_{\text{soude}}}{1} = \frac{m}{M} = \frac{1,5}{150} = 0,01 \text{ mol}; \quad C_b = \frac{n_{\text{soude}}}{V}; \quad V = \frac{n_{\text{soude}}}{C_b} = \frac{0,01}{10} = 10^{-3} \text{ L ou } 1 \text{ mL}$	<b>0,75</b>