

EXERCICE 1 : CINETIQUE D'UNE ESTERIFICATION (04 points) BAC S2 98

1.1 - A l'aide de formules générales écrire l'équation-bilan de la réaction entre un acide carboxylique et un alcool. **(0,5 point)**

1.2 - Préciser les caractères de cette réaction. **(0,5 point)**

1.3 - Pour réaliser l'étude cinétique de ce type de réaction on part d'éthanol et d'acide méthanoïque de même concentration : $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$. On en mélange des volumes égaux et l'on fait deux parts égales A et B :

- à A on ajoute $0,5 \text{ mL}$ d'acide sulfurique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

- à B on ajoute $0,5 \text{ mL}$ d'acide sulfurique à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$

A différentes dates (t) on détermine la concentration de l'ester formé. Les courbes (1) et (2) représentent, en fonction du temps, les variations de la concentration de l'ester formé respectivement pour A et B.

a) - Pour chaque cas envisagé déterminer la vitesse instantanée de formation de l'ester à la date $t = 200 \text{ s}$. **(01 point)**

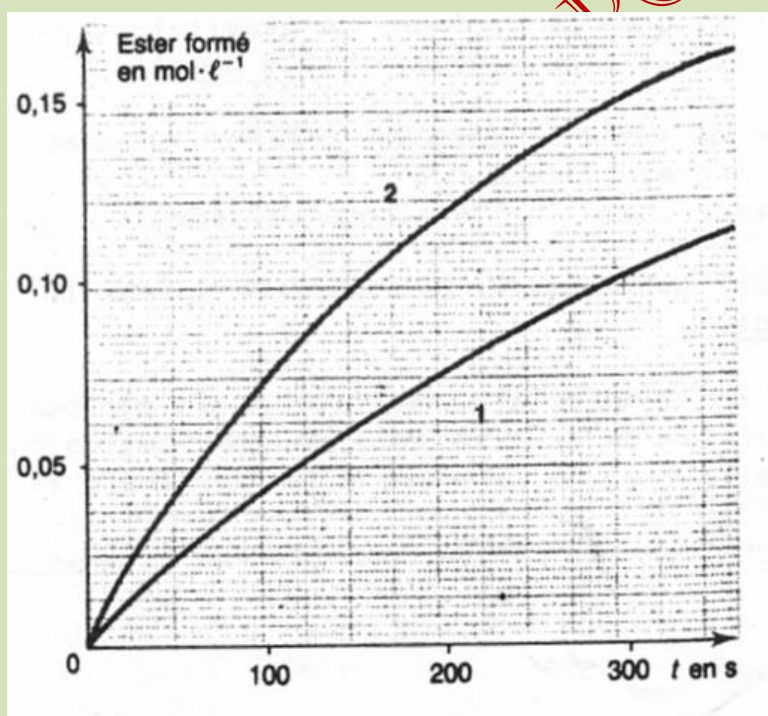
On expliquera la méthode utilisée. Il n'est pas demandé de rendre les courbes 1 et 2.

b) - Comparer ces valeurs et indiquer le rôle joué par l'acide sulfurique. **(0,5 point)**

c) - Déterminer les concentrations, en mol.L^{-1} de l'acide méthanoïque, de l'alcool et de l'ester à la date $t = 300 \text{ s}$ pour chaque cas. **(01 point)**

d) - Les deux essais tendent-ils vers la même limite ? Justifier la réponse. **(0,5 point)**

NB : Le volume de l'acide sulfurique ajouté est négligeable par rapport à celui des échantillons A et B.

**EXERCICE 2 : L'ANTIFEBRINE (04 points) BAC S2 98**

Données : $M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{N}) = 14 \text{ g.mol}^{-1}$

- masse volumique de l'anhydride éthanoïque $\rho_1 = 1,08 \text{ g.mL}^{-1}$.

- masse volumique de l'aniline $\rho_2 = 1,02 \text{ g.mL}^{-1}$.

L'acétanilide est un principe actif qui a été utilisé pour lutter contre les douleurs et la fièvre sous le nom antifebrine, de formule semi-développée : $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{CO} - \text{CH}_3$

2.1 - Retrouver les formules semi-développées et nommer l'acide carboxylique et l'amine dont il est issu. **(01 point)**

2.2 - Proposer une méthode de synthèse rapide et efficace de l'acétanilide et écrire l'équation-bilan correspondante (on envisagera deux possibilités). **(01 point)**

2.3 - Dans un réacteur on introduit un volume $V_1 = 15 \text{ mL}$ d'anhydride éthanoïque et un volume $V = 10 \text{ mL}$ d'aniline $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2$ et un solvant approprié.

Après expérience la masse d'acétanilide pur isolé est de $m = 12,7 \text{ grammes}$.

a) - Rappeler l'équation-bilan de la synthèse. **(0,25 point)**

b) - Calculer les quantités de matière des réactifs et montrer que l'un de ces réactifs est en excès. **(0,75 point)**

c) - Déterminer le rendement de la synthèse par rapport au réactif limitant. **(01 point)**

EXERCICE 3 : DECOMPOSITION DU PENTOXYDE DEDIAZOTE BAC S1-S3 99

$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Le pentoxyde de diazote N_2O_5 se décompose selon la réaction : $2 \text{N}_2\text{O}_5 (\text{g}) \rightarrow 4 \text{NO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$

Dans un réacteur de volume constant, dont la température est maintenue à 300 K , on introduit du pentoxyde de diazote pur sous une pression $P = 0,732 \text{ bar}$ et on déclenche le chronomètre. On relève les valeurs de la pression du mélange gazeux P_t au cours du temps.

V (cm ³)	5	10	25	35	45	50	60
pH	2,04	2,12	2,42	2,67	3,16	4,03	10,77
N (H ₃ O ⁺)							

1. 1 – On note n la quantité de matière de pentoxyde de diazote ayant disparu à l'instant t .

1.1.1- Exprimer en fonction de n les quantités de matière de dioxygène O_2 et de dioxyde d'azote NO_2 apparues au même instant. **(0,5 point)**

1.1.2- En déduire, en fonction de n la quantité de matière totale des gaz contenus dans le réacteur. **(0,5 point)**

1.2 – Le mélange est assimilé à un gaz parfait. On rappelle que dans ces conditions à température et à volume constants, la pression est proportionnelle à la quantité de matière gazeuse.

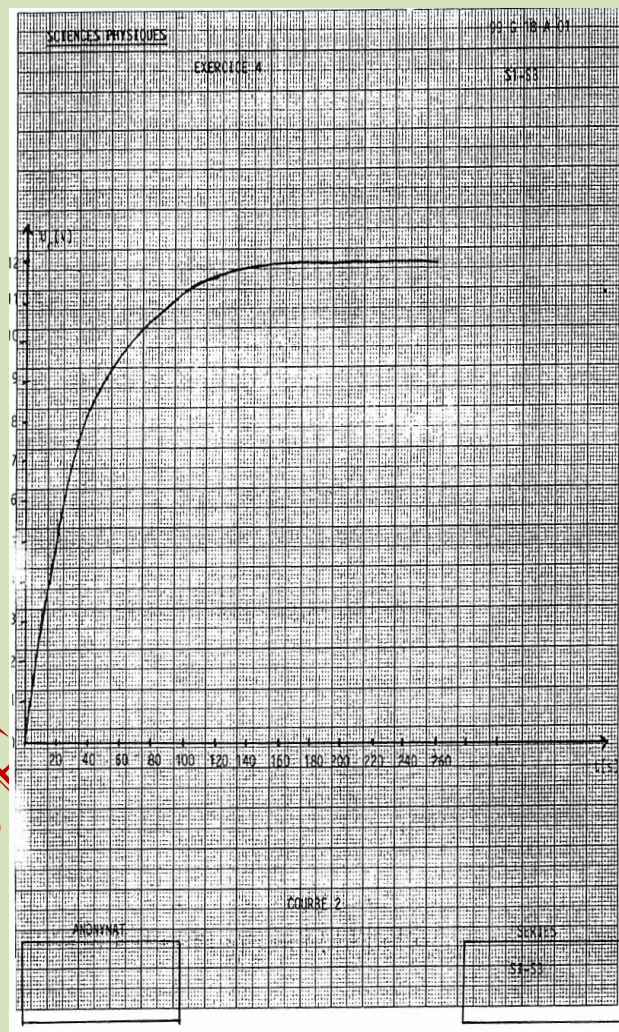
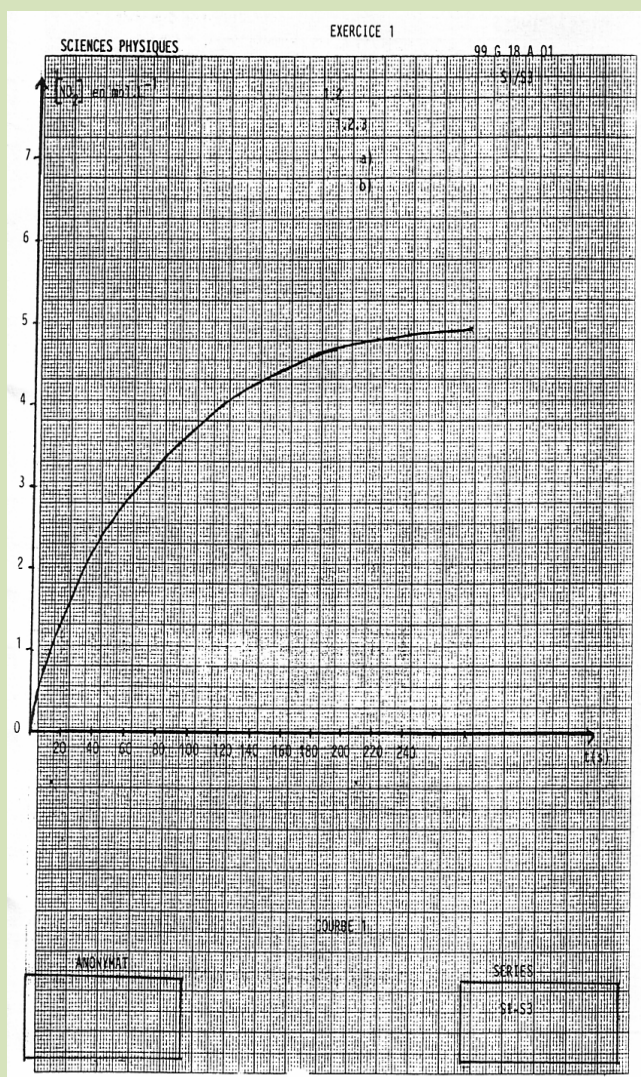
1.2.1- Exprimer alors n en fonction de P_t et P_0 et n_0 quantité de matière initiale en pentoxyde de diazote. **(01,5 point)**

1.2.2 - Compléter le tableau. **(0,5 point)**

1.2.3 – La courbe n°1 donne les variations de $[\text{NO}_2]$ en fonction du temps.

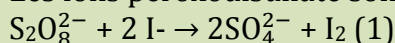
a) Calculer la vitesse de disparition du pentoxyde de diazote à l'instant $t = 2 \text{ min } 30 \text{ s}$ **(0,25 point)**

b) Déterminer la pression à la date de demi-réaction si on laisse la réaction évoluer au delà de la date $t = 240 \text{ s}$. **(0,25 point)**



EXERCICE 4 : REDUCTION DU PEROXODISULFATE (04 points) BAC S1-S3 99

Les ions peroxodisulfate sont lentement réduits par les ions iodures selon l'équation-bilan :



Si on verse à l'avance une quantité de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ dans le milieu réactionnel, il réagit avec le diiode formé selon l'équation-bilan : $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

Cette réaction empêche l'apparition de la couleur brune du diiode et régénère les ions iodures instantanément. On peut déterminer, alors, le temps nécessaire pour qu'il se forme n mole(s) de diiode dans la réaction (1). On prépare pour cela une solution contenant :

- 10 mL de solution d'iodure de potassium de concentration molaire volumique 1 mol.L^{-1}
- Assez d'eau pour considérer le volume constant.
- 2 mL de thiosulfate de sodium de même concentration molaire volumique que la solution d'iodure de potassium.

A l'instant de date $t = 0$, on ajoute 2 mL de peroxodisulfate à 5 mol.L^{-1} ; à l'instant de date $t_1 = 52 \text{ s}$ apparaît la coloration du diiode, on ajoute alors 2 mL de thiosulfate qui fait disparaître la coloration brune; elle réapparaît à la date $t_2 = 147 \text{ s}$. On ajoute encore 2 mL de solution de thiosulfate ; ainsi de suite. Ce qui permet de dresser le tableau de mesures ci-dessous :

Temps t (s)	0	52	147	246	355	494	650	852	1082	1508
n (10^{-3} mol.L $^{-1}$)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

2.1- Expliquer comment cette méthode permet d'obtenir n et tracer le graphe représentant les variations de n en fonction de t . **(02 points)**

Échelles : 1 cm $\leftrightarrow$ 100 s ; 1 cm $\leftrightarrow$ 10^{-3} mol.L $^{-1}$

2.2- Déterminer la vitesse de formation v du diiode au cours de la réaction (1), aux dates $t = 200$ s et $t = 1000$ s. **(01 point)**

Comment varie la vitesse ? Quel est le facteur cinétique qui fait varier v ? **(0,5 point)**

2.3- Quelle sera la quantité de diiode formé par la réaction au bout d'un temps infini ?

EXERCICE 5/ DOSAGE ACIDO-BASIQUE (02,5 points)

On dispose d'un flacon contenant une solution d'acide carboxylique $C_nH_{2n+1}COOH$ dont la densité est $d = 1,195$ et titrant en masse 77 % d'acide pur. Avec une pipette on prélève un volume de 5 mL de cette solution que l'on étend à un litre avec de l'eau distillée dans une fiole jaugée de 1 litre. On prélève 20 mL de la solution ainsi diluée que l'on dose par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire volumique $C_b = 2,0 \cdot 10^{-1}$ mol.L $^{-1}$.

Dans le document joint sont donnés quelques points de la courbe $pH = f(V_b)$ où V_b le volume de base versé. On considérera que $pH = 2$ pour $V_b = 0$

2.1 - Compléter le tracé de la courbe et déduire de cette courbe la concentration molaire volumique C_a de la solution diluée ainsi dosée et le pK_a du couple $C_nH_{2n+1}COOH / C_nH_{2n+1}COO^-$

2.2 - Calculer la masse molaire de l'acide carboxylique. En déduire sa formule semi-développée et son nom.

2.3 - On désire préparer un volume $V = 315$ mL de solution tampon de $pH = 4$ en mélangeant un volume V_1 de la solution acide de concentration C_a et un volume V_2 de solution saline $C_nH_{2n+1}COONa$ de concentration molaire volumique $C_b = 5,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$.

2.3.1 - Qu'est-ce qu'une solution tampon ? Quelles sont ses propriétés ? **(0,5 point)**

2.3.2 - Déterminer les valeurs de V_1 et V_2 . **(0,75 point)**