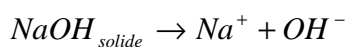


**CORRIGE**  
**PROBLEME:**

1.

A: solution de soude: flacon 3

1 pnt



1 pnt

$$[OH^-] = c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$pH = 12,0$$

0,5 pnt

B. solution de chlorure d'ammonium: flacon 4

1 pnt



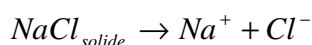
1 pnt

La solution libère des ions  $H_3O^+$  donc elle est acide. Une seule possibilité est alors  $pH = 5,6$

0,5 pnt

C: solution de chlorure de sodium: flacon 1

1 pnt



1 pnt

La solution est neutre (son  $pH = 7$ ) parce que les ions  $Na^+$  et  $Cl^-$  ne réagissent pas avec l'eau

0,5 pnt

D: solution d'ammoniac: flacon 2

1 pnt



1 pnt

C'est une base faible et son  $pH < 14 + \log c$

0,5 pnt

2.

$$K_a = \frac{[NH_3] \cdot [H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

1,5 pnts

Couples :  $NH_4^+ / NH_3$  et  $H_2O / OH^-$   
 $H_3O^+ / H_2O$

1,5 pnts

3.

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-5,6} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

1 pnt

$$[NH_3] = [H_3O^+] = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

1 pnt

4.

$$\alpha = \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]_0} = \frac{2,5 \cdot 10^{-6}}{10^{-2}} = 2,5 \cdot 10^{-4}$$

2 pnts

$$\alpha = 2,5 \cdot 10^{-2} \%$$

5.

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-6,1} = 8 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

2 pnts

**6.**

Pour préparer 100 mL de la solution diluée 10 fois :

- on prélève 10 mL de la solution initiale avec une pipette jaugée de 10 mL
- on transfère dans une fiole jaugée de 100 mL
- on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et on homogénéise la solution.

3 pnts

**7.**La solution diluée 10 fois a une nouvelle concentration  $c=10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

$$\alpha' = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]_0} = \frac{8 \cdot 10^{-7}}{10^{-3}} = 8 \cdot 10^{-4}$$

N'est pas pris en compte

0 pnts

$$\alpha' = 8 \cdot 10^{-2} \%$$

**8.**

Nous constatons que  $\alpha' > \alpha$ , la dilution déplace l'équilibre dans le sens de la formation de molécules d'ammoniac.

N'est pas pris en compte

0 pnts

**9.**

Solution tampon

1 pnt

son pH change peu avec la dilution ou après l'ajout modéré d'un acide ou d'une base forts

1 pnt

+ rédaction

1 pnt

## Exploitation d'un document 10 points

### Etude d'un texte historique: "Mémoire de Berthelot sur les réactions d'estérification et d'hydrolyse.

- 1.a) La réaction est lente et limitée 1,5p.
- b) On constate que la deuxième série d'expériences a été effectuée à une température de 100° C nettement supérieure à la température ambiante. Au bout de 150 heures le pourcentage d'acide estérifié est nettement supérieur à celui de la première expérience obtenue au bout de 368 jours.  
Une augmentation de température augmente donc la vitesse de la réaction 2p.
- c) Le pourcentage maximum est 65 %, donc environ 2/3 d'acide estérifié. Le système a atteint son état d'équilibre. 2p.
2. a) éliminer l'eau. 1p
- b) La teinture de tournesol est un indicateur coloré, il permet de détecter l'équivalence. 1,5p.
- c) les ions hydroxyde OH<sup>-</sup> : l'hydroxyde de baryum 1p.
- d) par dosage de l'acide restant à un instant donné 1p

## Corrigé de la question de cours

### Les acides carboxyliques et leurs dérivés

1-a) La formule générale est R-COOH. **0,5 points**

b) Donc  $C_n H_{2n+1} COOH$  et donc  $C_{n+1} H_{2n+2} O_2$  ou  $C_n H_{2n} O_2$ . **0,5 point**

2-a) Il est électrophile, car il est lié à deux atomes d'oxygène très électronégatifs, donc il porte une charge partielle positive. **1 point**

b) Car l'oxygène qui porte un atome d'hydrogène est capable de libérer cet hydrogène. Leurs bases conjuguées sont les ions carboxylates. **1 point**

c) Formule de Lewis avec doublets non liants des oxygènes de l'acide méthanoïque. **1 point**

3- a)  $(n+1).M_C + (2n+2).M_H + 2.M_O = 102 \Rightarrow 12n + 2n + 32 = 102 \Rightarrow 14n = 70 \Rightarrow n = 5$   
 $C_5H_{10}O_2$  ( $C_4H_9COOH$ ) **1 point**

b+c)  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$  : acide pentanoïque ;

$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-COOH$  : acide 2-méthylbutanoïque ;

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-COOH$  : acide 3-méthylbutanoïque ;

$CH_3-CH(CH_3)_2-COOH$  : acide diméthylpropanoïque. **4 × 0,25 points + 4 × 0,25 points**

d) C'est  $CH_3-CH_2-C^*H(CH_3)-COOH$ , car le carbone étoilé est asymétrique. **1 point**

les deux énantiomères **1 points**

4-a) Un alcool primaire car la fonction acide carboxylique ne peut être qu'en bout de chaîne.

**1 points**

b) L'oxydation ménagée des alcools tertiaires conduit à des aldéhydes.

**1 points**

c)  $CH_3CH_2OH + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CH_3CHO + H_2O$

**1 point**

$CH_3CH_2OH + O_2 \rightarrow CH_3COOH + H_2O$

**1 point**

d)  $2Cr_2O_7^{2-} + 16H^+ + 3CH_3CH_2OH \rightarrow 4Cr^{3+} + 3CH_3CH_2OH + 11H_2O$  **1 point**

5-a) L'estérification est une réaction lente, limitée et athermique.

**1,5 points**

b)  $CH_3-CH(CH_3)-COOH + CH_3-CHOH-CH_3 \rightarrow CH_3-CH(CH_3)-COO-CH(CH_3)_2 + H_2O$

**1 point**

On obtient le méthylpropanoate d'isopropyle (ou de méthyléthyle)

**0,5 points**

c)  $CH_3-CH(CH_3)-CO-O-OC-CH(CH_3)-CH_3$  l'anhydride méthylpropanoïque **1,5 point**

et  $CH_3-CH(CH_3)-COCl$  le chlorure de méthylpropanoyle

**1,5 point**

**Barème total : 20 points**

## Exercice à caractère expérimental

**ETUDE CINETIQUE D'UNE REACTION AUTOCATALYTIQUE (25 POINTS)**

	<b>REponses</b>	<b>BAREME</b>
<b>A.1.</b>	Oxydation : $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ / x 5 reduction : $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$ / x 2 bilan global : $5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}^+ \rightarrow 10 \text{CO}_2 + 2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O}$	<i>1 point</i> <i>1 point</i> <i>1 point</i>
<b>A.2.</b>	$\text{MnO}_4^-$ couleur violette	<i>0,5 point</i>
<b>A.3.</b>	Incolore	<i>0,5 point</i>
<b>B.1.</b>	A= $\text{KMnO}_4$ $n_A = c_1 \cdot V_1 = 5,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,100 = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ $m_A = n_A \cdot M_A = 5,0 \cdot 10^{-4} \cdot (39+55+4 \cdot 16) = 5,0 \cdot 10^{-4} \cdot 158 = 7,9 \cdot 10^{-2} \text{ g} = 79 \text{ mg}$	<i>1 point</i> <i>1,5 point</i>
<b>B.2.</b>	- balance au mg - fiole jaugée de 100 ml - bécher	<i>3 points</i>
<b>C.1.</b>	Pour t=0: $[\text{MnO}_4^-] = c_1 V_1 / (V_1 + V_2) = 5,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,020 / (0,020 + 0,030) = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	<i>1,5 point</i>
<b>C.2.</b>	Construction du graphe	<i>4 points</i>
<b>C.3.</b>	La vitesse instantanée est définie: $v_i(\text{MnO}_4^-)_{t_1} = - \left( \frac{d[\text{MnO}_4^-]}{dt} \right)_{t_1}$ Cette vitesse est représentée par l'opposé du coefficient directeur de la tangente tracée à la courbe $[\text{MnO}_4^-] = f(t)$ au point d'abscisse $t_1$ .	<i>1 point</i> <i>1 point</i>
<b>C.4.</b>	Construction de la tangente et indication de 2 points A et B appartenant à cette droite $v_i(\text{MnO}_4^-)_{60} = - \frac{[\text{MnO}_4^-]_B - [\text{MnO}_4^-]_A}{t_B - t_A} = - \frac{(0,56 - 2,22) \cdot 10^{-3}}{130 - 30} \cong 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	<i>1 point</i> <i>2 points</i>
<b>C.5.</b>	La vitesse de la réaction augmente très lentement au début, après elle croît progressivement et atteint son maximum entre 70s à 90s. Après cette vitesse diminue et tend vers zéro. C'est un comportement typique pour une réaction autocatalysée par l'un des produits de la réaction – ici par les ions $\text{Mn}^{2+}$ dont la concentration au début est trop petite et dans la deuxième partie de la courbe la vitesse diminue à cause de l'épuisement des réactifs.	<i>1 point</i> <i>1 point</i>
<b>C.6.</b>	Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est défini comme le temps au bout duquel la concentration du réactif en défaut d'une réaction totale atteint la moitié de sa valeur initiale. D'après le tableau (ou le graphe) : $[\text{MnO}_4^-]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ donc $0,5 \cdot [\text{MnO}_4^-]_0 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ On trouve dans le tableau (ou graphiquement) : $t_{1/2} = 80\text{s}$	<i>1 point</i> <i>1 point</i>

Questionnaire à choix multiples

Version A

1. C
2. B
3. E
4. A
5. D
6. E
7. B
8. C
9. C
10. A
11. D
12. C
13. A
14. E
15. C
16. D
17. B
18. C
19. B
20. E

Questionnaire à choix multiples

Version B

1. E
2. B
3. C
4. C
5. A
6. D
7. C
8. A
9. E
10. C
11. D
12. B
13. C
14. B
15. E
16. C
17. B
18. E
19. A
20. D

Questionnaire à choix multiples

Version C

1. D
2. C
3. A
4. E
5. C
6. D
7. B
8. C
9. B
10. E
11. C
12. B
13. E
14. A
15. D
16. E
17. B
18. C
19. C
20. A



Questionnaire à choix multiples

Version D

1. D
2. B
3. C
4. B
5. E
6. E
7. B
8. C
9. C
10. A
11. D
12. C
13. A
14. E
15. C
16. C
17. B
18. E
19. A
20. D