

الاسم:
الرقم:مسابقة في مادة الكيمياء
المدة ساعتان

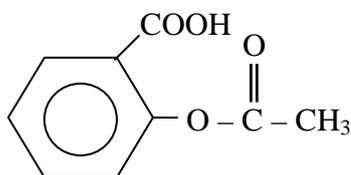
Cette épreuve est constituée de **trois exercices**. Elle comporte quatre pages numérotées de 1 à 4.
L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé

Traiter les trois exercices suivants:

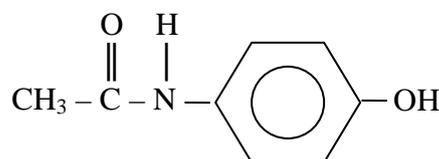
Premier exercice (6 points)
Bénorilate

Le Bénorilate ou ester d'acide acétylsalicylique et de paracétamol, est le principe actif d'un médicament nommé SALIPRAN.

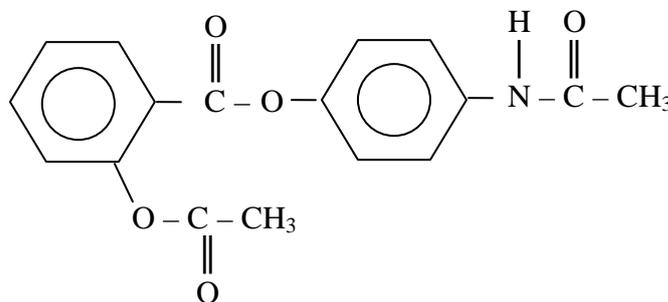
Donnée :



Acide acétylsalicylique (composé A)



Paracétamol (composé P)



Bénorilate (composé B)

1- Le paracétamol

Le paracétamol est préparé par une réaction entre l'anhydride éthanoïque et le para-aminophénol.

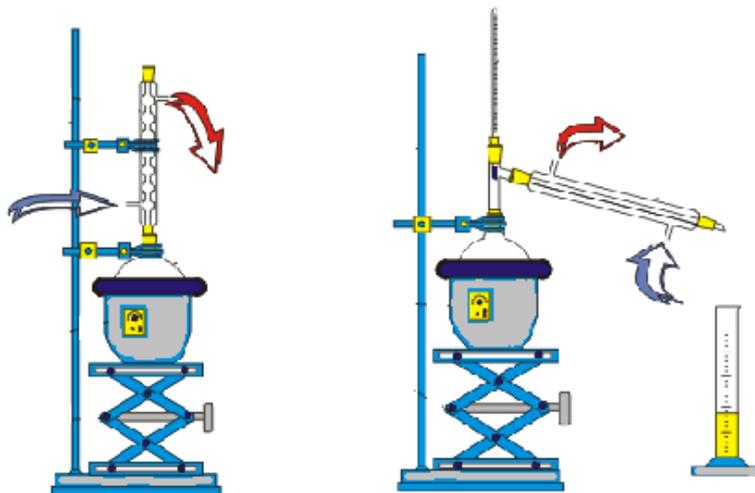
1.1-Écrire l'équation de cette réaction.

1.2-Copier, sur la feuille de réponse, la formule du paracétamol, encadrer ses deux groupes fonctionnels et donner leurs noms.

2- L'acide acétylsalicylique

Pour préparer l'acide acétylsalicylique ou aspirine, on chauffe à reflux un mélange d'anhydride éthanoïque et d'acide salicylique, en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

2.1- Parmi les deux montages représentés ci-après, choisir, en justifiant, celui qui convient pour réaliser cette préparation.



Montage (a)

Montage (b)

- 2.2- Écrire l'équation de la réaction de synthèse de l'aspirine.
 2.3- Préciser la raison pour laquelle on a utilisé l'anhydride éthanóique au lieu de l'acide éthanóique dans cette préparation
 2.4- Indiquer le rôle de l'acide sulfurique dans cette réaction.

3- Le Bénorilate

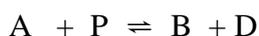
Donnée : Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$:

$M(\text{aspirine}) = 180$; $M(\text{paracétamol}) = 151$; $M(\text{Bénorilate}) = 313$.

Le prospectus du médicament SALIPRAN présente, entre autres, les indications suivantes :

- Composition par sachet : *Bénorilate* 2 g
- Mode d'administration : *le contenu du sachet est à diluer dans un verre d'eau et à avaler immédiatement.*

- 3.1- Le Bénorilate (B) est préparé à partir de l'aspirine (A) et du paracétamol (P) suivant une réaction dont l'équation est :



- 3.1.1- Nommer cette réaction.
 3.1.2- Identifier le composé D.
 3.2- Pour préparer le contenu d'un sachet de Bénorilate, on part de 1150 mg d'aspirine et 964 mg de paracétamol. Vérifier l'indication du prospectus concernant la composition par sachet, sachant que la réaction est rendue totale.
 3.3- Préciser la raison pour laquelle il faut « avaler immédiatement le contenu du sachet dilué dans un verre d'eau ».

Deuxième exercice (7 points)

Oxydation des ions iodure

Les ions iodure I^- s'oxydent par les ions peroxydisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ selon une réaction lente et totale représentée par l'équation suivante :



À l'instant $t = 0$, on réalise un mélange S à partir d'un volume $V_1 = 10 \text{ mL}$ d'une solution d'iodure de potassium de concentration $C_1 = 0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et d'un volume $V_2 = 10 \text{ mL}$ d'une solution de

peroxodisulfate de sodium de concentration $C_2 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

1- Étude du mélange réactionnel

- 1.1- Déterminer le réactif limitant dans le mélange S.
- 1.2- Dresser un tableau représentant les quantités de matière des constituants de S à l'état initial et à l'état final.

2- Cinétique de cette réaction

Le suivi cinétique de la formation du diiode dans le mélange (S), par une méthode physique appropriée, a permis de mesurer la quantité de I_2 formé, $n(I_2)$, en fonction du temps t selon le tableau suivant :

| | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|
| $n(I_2)(10^{-6} \text{ mol})$ | 4,80 | 8,00 | 13,6 | 18,6 | 22,8 | 30,0 | 34,8 | 38,6 | 43,6 | | 46,5 |
| $t \text{ (min)}$ | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 | 12 | 16 | 20 | 30 | | 60 |

2.1-Tracer la courbe représentant la variation de $n(I_2)$ en fonction du temps dans l'intervalle : 0 – 30 min.

Prendre les échelles suivantes :

1cm pour 2 min en abscisses et 1cm pour $4 \times 10^{-6} \text{ mol}$ en ordonnées.

2.2-Déterminer :

2.2.1- la vitesse de cette réaction à $t = 16 \text{ min}$.

2.2.2- le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

3- Dosage du diiode formé après 60 minutes

On veut vérifier, par un dosage, la quantité de matière de I_2 donnée dans le tableau de la partie 2 à la date $t = 60 \text{ min}$. Pour cela, on procède de la façon suivante :

- On introduit, à $t = 60 \text{ min}$, un volume $V = 5,0 \text{ mL}$ du mélange réactionnel S dans un bécher contenant de l'eau glacée.
- On dose le diiode présent dans le volume V par une solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration $C' = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, en présence d'empois d'amidon.

L'équation de cette réaction de dosage est :



Le volume de la solution de thiosulfate ajouté pour atteindre l'équivalence est $V'_E = 11,6 \text{ mL}$.

- 3.1- Indiquer les facteurs cinétiques mis en jeu lorsqu'on verse le volume V dans l'eau glacée. Déduire le but de cette opération.
- 3.2- Noter la variation de couleur observée dans le bécher à l'équivalence.
- 3.3- Retrouver la valeur de $n(I_2)$ donnée dans le tableau de la partie 2 à $t = 60 \text{ min}$.

Troisième exercice (7 points)

L'eau de Javel

L'eau de Javel est une solution aqueuse de chlorure de sodium et d'hypochlorite de sodium.

L'ion hypochlorite, $\text{ClO}^-{}_{(aq)}$ est le constituant actif de l'eau de Javel et la base conjuguée de l'acide hypochloreux $\text{HClO}_{(aq)}$.

Donnée :

- Cette étude est effectuée à 25°C .
- $\text{pK}_a(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-) = 6,4$.
- $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$.
- Masse molaire atomique du chlore : $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Le dichlore est un gaz toxique.

1- Propriétés acido-basiques de l'eau de Javel

- 1.1- Écrire l'équation de la réaction acido-basique entre l'ion hypochlorite et l'eau.
- 1.2- Déterminer la valeur de pK_a du couple HClO/ClO^- , sachant que le degré de transformation de ClO^- est 0,50, lorsque le pH de la solution est 7,3.
- 1.3- Le dioxyde de carbone de l'air réagit avec l'ion hypochlorite selon l'équation suivante :



- 1.3.1- Déterminer la constante d'équilibre K de cette réaction.
- 1.3.2- Expliquer pourquoi l'eau de Javel est stockée dans des flacons bien bouchés.

2- Eau de Javel : danger !

Le pH d'un échantillon d'eau de Javel est amené à 2,0. Pour cette valeur de pH, une réaction a lieu selon l'équation suivante : $\text{HClO}_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Cl}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}$.

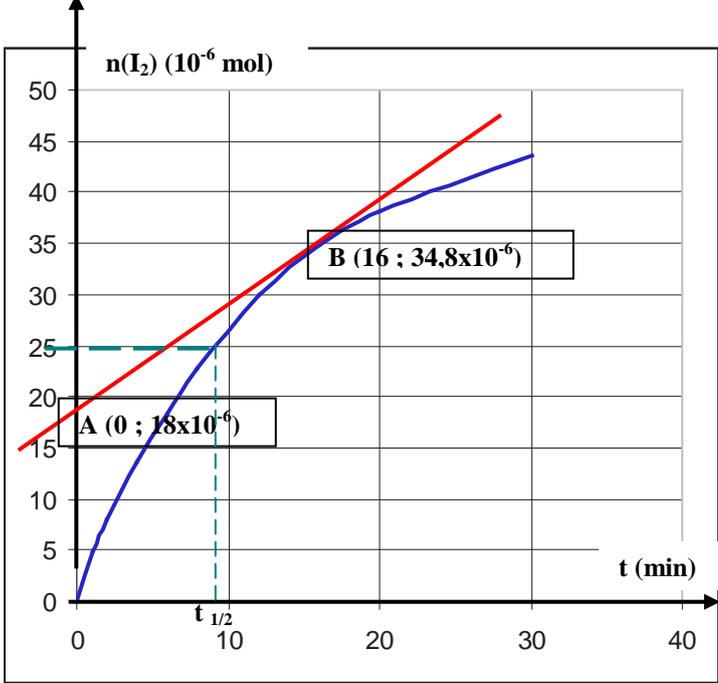
- 2.1- Identifier l'espèce prédominante du couple HClO/ClO^- dans l'eau de Javel au $\text{pH} = 2$.
- 2.2- Sur l'étiquette d'un détergent contenant de l'acide chlorhydrique, il est indiqué "ne pas mélanger avec l'eau de Javel". Justifier cette affirmation.

3- Le traitement de l'eau de piscine par l'eau de Javel

Dans la plupart des piscines, l'eau de Javel est ajoutée pour détruire les bactéries nuisibles par les ions hypochlorite.

- 3.1- Pour que la désinfection soit efficace, il faut maintenir le pH de l'eau entre 7,0 et 7,6.
Montrer qu'aucune des deux espèces, ClO^- et HClO , n'est prédominante dans l'eau de piscine dans l'intervalle de pH recommandé.
- 3.2- Pour que l'eau de piscine ne présente pas de danger, il faut que la concentration en masse de l'élément chlore (sous forme HClO et ClO^-) soit comprise entre 1 et 2 mg.L^{-1} .
La concentration des ions hypochlorite $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ dans l'eau d'une piscine est $2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.
Vérifier que l'eau de cette piscine a une concentration acceptable de l'élément chlore, sachant que le pH de cette eau est 7,3.

Deuxième exercice (7 points)

| Partie de la Q. | Corrigé | Note | | | | | | | | | | |
|--------------------|--|--------------------|-------------------|--------------------|---|---|------------------|------------------------|---|-------------------|--------------------|------|
| 1 | Étude du mélange réactionnel | | | | | | | | | | | |
| 1.1 | Réactif limitant dans le mélange S : $R_{(I^-)} = \frac{n(I^-)_{initial}}{2} = \frac{C_1 \cdot V_1}{2} = \frac{0,5 \cdot 10^{-3}}{2} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ $R_{(S_2O_8^{2-})} = \frac{n(S_2O_8^{2-})_{initial}}{1} = C_2 \cdot V_2 = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 10 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-5} < R_{(I^-)}$ $S_2O_8^{2-}$ est le réactif limitant. | 0,75 | | | | | | | | | | |
| 1.2 | Le tableau est le suivant : $2I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)} \rightarrow I_{2(aq)} + 2SO_4^{2-}_{(aq)}$ <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td>Etat initial (mol)</td> <td>$5 \cdot 10^{-3}$</td> <td>$5 \cdot 10^{-5}$</td> <td>-</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Etat final (mol)</td> <td>$\sim 5 \cdot 10^{-3}$</td> <td>0</td> <td>$5 \cdot 10^{-5}$</td> <td>$10 \cdot 10^{-5}$</td> </tr> </table> | Etat initial (mol) | $5 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-5}$ | - | - | Etat final (mol) | $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ | 0 | $5 \cdot 10^{-5}$ | $10 \cdot 10^{-5}$ | 0,75 |
| Etat initial (mol) | $5 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-5}$ | - | - | | | | | | | | |
| Etat final (mol) | $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ | 0 | $5 \cdot 10^{-5}$ | $10 \cdot 10^{-5}$ | | | | | | | | |
| 2 | Cinétique de cette réaction | | | | | | | | | | | |
| 2.1 | Le tracé de la courbe  | 1,25 | | | | | | | | | | |
| 2.2.1 | La vitesse de la réaction est égale à la vitesse de formation de I_2 à tout instant t. Cette vitesse est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe $n(I_2) = f(t)$ au point d'abscisse t : $v_{t=16 \text{ min}} = \frac{(34,8 - 18) \cdot 10^{-6}}{16 - 0} = 1,05 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$ | 1 | | | | | | | | | | |
| 2.2.2 | Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel le nombre de moles de I_2 formé sera égal à la moitié de sa valeur maximale : $n(I_2)_{1/2} = \frac{50 \cdot 10^{-6}}{2} = 25 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ qui correspond à $t_{1/2} = 8,5 \text{ min}$. | 0,75 | | | | | | | | | | |
| 3 | Dosage du diiode formé après 60 minutes | | | | | | | | | | | |
| 3.1 | Les deux facteurs cinétiques sont : - concentration du réactif $S_2O_8^{2-}$ dans la solution S | 0,75 | | | | | | | | | | |

| | | |
|-----|--|------|
| | - température. Le but de cette opération est de bloquer la réaction dans le volume V. | |
| 3.2 | Le contenu du bécher vire de la coloration bleue intense (empois d'amidon+I ₂) à l'incolore, à l'équivalence (à une goutte près). | 0,5 |
| 3.3 | À l'équivalence, et d'après la stœchiométrie de la réaction : $n(I_2) \text{ dans } V = \frac{n(S_2O_3^{2-})_{ajouté}}{2} = \frac{C \cdot V_E}{2}$ $n(I_2) \text{ dans } V = \frac{C' \cdot V_E'}{2} = \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 11,6 \cdot 10^{-3}}{2} = 11,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ d'où n(I ₂) dans le mélange S à 60 min $= n(I_2) \text{ dans } V \times \frac{20}{5} = 46,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.}$ C'est presque la même valeur donnée dans la partie 2 | 1,25 |

Troisième exercice (7 points)

| Partie de la Q. | Corrigé | Note |
|-----------------|---|-------------|
| 1 | Propriétés acido-basiques de l'eau de Javel | |
| 1.1 | L'équation de cette réaction est : $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{OH}^-$ | 0.5 |
| 1.2 | On a $\text{pH} = \text{pK}_{A1} + \log \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}$ Pour $\alpha = 0,50$, la moitié de la quantité introduite de ClO^- est transformée en HClO ; on aura : $[\text{ClO}^-] = [\text{HClO}]$, d'où : $\log \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = 0$ et $\text{pH} = \text{pK}_{a1} = 7,3$. | 1.25 |
| 1.3.1 | $K = \frac{[\text{HClO}] \times [\text{HCO}_3^-]}{[\text{ClO}^-] \times [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]} = 10^{(\text{pK}_{A1} - \text{pK}_{A2})}$ soit $K = 10^{(7,3 - 6,4)} = 10^{0,9} = 7,9$ | 1 |
| 1.3.2 | L'eau de Javel est stockée dans des flacons bien bouchés pour éviter la réaction entre ClO^- et CO_2 de l'air, ce qui diminue la concentration de son constituant actif. | 0.75 |
| 2 | Eau de Javel : danger ! | |
| 2.1 | À un $\text{pH} = 2,0$ l'espèce prédominante est l'acide hypochloreux, d'après le diagramme car $\text{pH}(\text{solution}) < \text{pK}_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-)$ | 0.75 |
| 2.2 | Car en milieu acide, la réaction de l'acide hypochloreux avec les ions H_3O^+ produit un dégagement de dichlore gazeux très toxique. | 0.75 |
| 3 | L'eau de Javel et le traitement d'une eau de piscine | |
| 3.1 | Comme le pH de l'eau de piscine est comprise entre $\text{pK}_a - 1$ et $\text{pK}_a + 1$; aucune espèce n'est prédominante. | 0.75 |
| 3.2 | On a $[\text{HClO}] = [\text{ClO}^-] = 2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, car $\text{pH} = 7,3$ Dans 1 L de la solution: La concentration C de l'élément chlore = $[\text{HClO}] + [\text{ClO}^-] = 4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ | 1,25 |

| | | |
|--|--|--|
| | $C_{g.L^{-1}} = C_{mol.L^{-1}} \times M_{Cl} = 4 \times 10^{-5} \times 35,5 = 1,42 \times 10^{-3} g.L^{-1} = 1,42 \text{ mg.L}^{-1}$. Donc C de l'élément chlore est compris entre 1 mg.L^{-1} et 2 mg.L^{-1} . Elle est acceptable. | |
|--|--|--|