

الاسم:  
الرقم:مسابقة في 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 (6,5 points)**  
**Identification d'un composé organique (B)**

Un composé organique gazeux (B) possède l'odeur du poisson pourri. L'analyse élémentaire de (B) a montré qu'il est constitué de trois éléments : carbone, hydrogène et azote.

**Données**

- Étude réalisée à 25 °C.
- Volume molaire d'un gaz :  $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$ .
- Produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$ .
- Masses molaires atomiques en  $\text{g.mol}^{-1}$  :  $M_H = 1$  ;  $M_C = 12$  ;  $M_N = 14$ .

**I- Nature acido-basique de (B)**

On prépare un litre d'une solution (S) en dissolvant 0,48 L de (B) dans de l'eau distillée. La mesure du pH de cette solution a donné la valeur 11,1.

- 1- Déterminer la concentration initiale  $C_B$  de la solution (S).
- 2- Montrer que le composé (B) est une base faible.
- 3- Le composé (B) réagit avec l'eau selon l'équation suivante :  

$$B + H_2O \rightleftharpoons HO^- + BH^+$$
 Déterminer la valeur du  $pK_a$  du couple  $BH^+/B$ .

**II- Détermination de la masse molaire de (B)**

On prépare une solution (S') en dissolvant 150 mg de (B) dans de l'eau distillée. On dose (S') par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . L'équivalence est atteinte lorsqu'on a versé 25,4 mL de la solution acide.

- 1- Écrire l'équation de la réaction de dosage.
- 2- Montrer que la masse molaire de (B) est  $M = 59,05 \text{ g.mol}^{-1}$ .

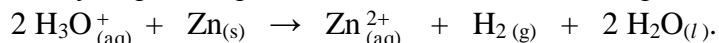
**III- Identification de (B)**

L'étude montre que le composé (B) est une monoamine saturée.

- 1- Vérifier que la formule moléculaire de (B) est  $C_3H_9N$ .
- 2- Écrire les formules semi-développées des isomères possibles de (B).
- 3- Identifier (B) sachant qu'il ne réagit pas avec les chlorures d'acyle.

**Deuxième exercice (7,5 points)**  
**Cinétique de la réaction entre l'acide chlorhydrique et le zinc**

Une solution d'acide chlorhydrique attaque le zinc selon la réaction d'équation suivante :



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

**Données**

- Masse molaire atomique :  $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{g.mol}^{-1}$ .
- Volume molaire d'un gaz dans les conditions de l'expérience :  $V_m = 24 \text{L.mol}^{-1}$ .

**I- Étude préliminaire**

Au temps  $t = 0$ , on verse  $V_a = 40 \text{ mL}$  d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a = 0,500 \text{ mol.L}^{-1}$  dans un flacon contenant une masse  $m = 1 \text{ g}$  de poudre de zinc. On admet que le volume du milieu réactionnel reste constant.

On recueille le gaz dihydrogène formé au cours du temps et on mesure son volume.

- 1- Expliquer l'avantage de l'utilisation de la poudre de zinc et non pas une lame de zinc dans cette étude.
- 2- Déterminer à  $t = \infty$  la concentration en ions  $\text{Zn}^{2+}$  :  $[\text{Zn}^{2+}]_{\infty}$ .
- 3- Montrer que la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+]_0$  à  $t = 0$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+]_t$  à chaque instant  $t$ , sont reliées au volume de dihydrogène  $V_{\text{H}_2}$ , formé à chaque instant  $t$ , par la relation

suivante :  $[\text{H}_3\text{O}^+]_t = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 - \frac{V_{\text{H}_2}}{480}$  où  $V_{\text{H}_2}$  est exprimé en mL.

**II- Cinétique de la réaction**

Les résultats de cette expérience sont groupés dans le tableau suivant :

t (s)	0	100	200	300	400	500	600	800	1000
$V_{\text{H}_2}$ (mL)	0	80	132	154	168	178	183	188	192
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (mol.L <sup>-1</sup> )	x	0,333	0,225	0,179	0,150	0,129	0,119	y	0,100

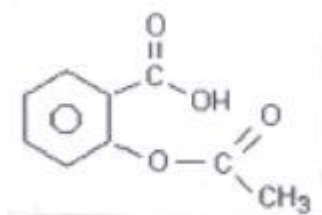
- 1- Donner la valeur de x et calculer celle de y dans le tableau ci-dessus.
- 2- Tracer, sur le papier millimétré, la courbe  $[\text{H}_3\text{O}^+] = f(t)$ . Prendre les échelles suivantes : abscisses : 1 cm = 100 s ; ordonnées : 1 cm = 0,05 mol.L<sup>-1</sup>.
- 3- Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction.
- 4- Donner la relation entre la vitesse de formation des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et celle de disparition des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  à chaque instant t.
- 5- Tracer, sur le même graphe, l'allure de la courbe qui représente la variation de la concentration des ions  $\text{Zn}^{2+}$  en fonction du temps :  $[\text{Zn}^{2+}] = g(t)$  et passant par les trois points d'abscisses :  $t = 0$ ,  $t = t_{1/2}$  et  $t = 1000 \text{ s}$ .

### Troisième exercice (6 points) Dosage de l'aspirine

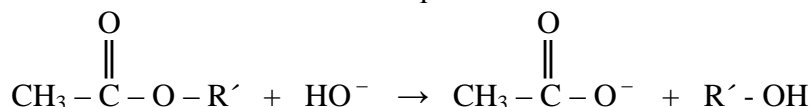
L'aspirine est l'un des médicaments le plus consommé dans le monde. Le but de cet exercice est de doser l'acide acétylsalicylique contenu dans un comprimé d'aspirine simple « 300 » vendue sur le marché libanais. (« 300 » représente la masse, en mg, d'acide acétylsalicylique pure dans un comprimé)

#### Données

- Formule structurale de l'acide acétylsalicylique :

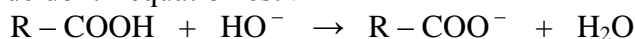


- $pK_a(\text{acide acétylsalicylique/ion acétylsalicylate}) = 3,5$
- $M(\text{acide acétylsalicylique}) = 180 \text{ g.mol}^{-1}$ .
- Un ester, de formule  $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{O} - \text{R}'$ , réagit à chaud avec une solution d'hydroxyde de sodium suivant une réaction totale dont l'équation est :



#### I- Réaction acido-basique

Un acide faible, de formule  $\text{R} - \text{COOH}$ , réagit à froid avec une solution d'hydroxyde de sodium suivant une réaction rapide dont l'équation est :



Vérifier que cette réaction est totale, sachant que :

$$pK_a(\text{R} - \text{COOH}/\text{R} - \text{COO}^-) < 5 \text{ et } pK_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) = 14.$$

#### II- Préparation d'une solution d'acide acétylsalicylique

On broie soigneusement un comprimé d'aspirine simple « 300 » et on introduit la poudre obtenue dans une fiole jaugée convenable partiellement remplie d'eau distillée.

On agite jusqu'à dissolution totale de cette poudre, puis on ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Soit (S) la solution obtenue.

Sachant qu'on ne dispose au laboratoire que des fioles jaugées de capacités respectives 50 mL et 200 mL et que la solubilité de l'acide acétylsalicylique dans l'eau, à 25 °C, est 3,4 g.L<sup>-1</sup>, montrer que la fiole jaugée convenable pour préparer (S) est celle de 200 mL.

### **III- Réalisation du dosage**

Le dosage acido-basique de la solution (S) de volume 200 mL est réalisé à froid par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

- 1- Le volume ajouté à l'équivalence est  $V_{bE} = 17 \text{ mL}$ . Vérifier que la masse d'acide acétylsalicylique dans le comprimé de cette aspirine est voisine de 300 mg.
- 2- Reproduire sur la copie des réponses la formule de l'aspirine. Encadrer les deux groupements fonctionnels oxygénés que présente la molécule d'aspirine et donner leurs noms.
- 3- Donner les noms des deux réactions qui peuvent avoir lieu entre les ions hydroxyde  $\text{HO}^-$  et l'aspirine à chaud.
- 4- Conclure pourquoi ce dosage acido-basique doit être réalisé à froid.

## Premier exercice (6.5 points)

Réponse attendue	Remarques
<p><b>I-</b></p> <p>1- La concentration <math>C_B</math>, exprimée en <math>\text{mol.L}^{-1}</math>, est donnée par :</p> $C_B = \frac{n_{\text{soluté}} \text{ en mol}}{V_{\text{solution}} \text{ en L}} = \frac{V_{\text{soluté}}}{V_m} \cdot \text{ Avec ; } V_{\text{soluté}} = 0,48 \text{ L ; } V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$ <p>et <math>V = 1 \text{ L}</math>, on aura <math>C_B = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}</math>.</p> <p>2-La relation <math>\text{pH} = \text{pK}_e + \log [\text{HO}^-]</math> permet de calculer <math>[\text{HO}^-]</math>. Avec : <math>\text{pH} = 11,1</math> ; <math>\text{pK}_e = 14</math> on tire : <math>[\text{HO}^-] = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} &lt; C = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}</math>. Le composé (B) est donc une base faible.</p> <p>3- Détermination du <math>\text{pK}_a</math> :</p> $\begin{array}{ccccccc} & & \text{B} & + & \text{H}_2\text{O} & \rightleftharpoons & \text{BH}^+ & + & \text{HO}^- \\ \text{État initial (en mol.L}^{-1}\text{)} & & 0,02 & & & & 0 & & 0 \\ \text{À l'équilibre} & & 0,02 - x & & & & x & & x \end{array}$ <p>La relation : <math>\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}</math> permet de calculer <math>\text{pK}_a</math>.</p> $\text{pK}_a = \text{pH} - \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} =$ $11,1 - \log \frac{0,02 - x}{x} = 11,1 - \log \frac{0,02 - 1,25 \times 10^{-3}}{1,25 \times 10^{-3}} = 9,92 .$ <p><b>II-</b></p> <p>1- L'équation de la réaction de dosage est :</p> $\text{B} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O}$ <p>2- Détermination de la masse molaire de (B). À l'équivalence, on a : <math>n_{\text{(acide)}} \text{ versé} = n_{\text{(B)}} \text{ introduit dans (S')} . \text{ Or, dans une solution on a : } n_{\text{(soluté)}} = CxV . \text{ D'où :}</math></p> $C_a \times V_a = n_{\text{(B)}} . \text{ Avec : } 0,1 \times 25,4 \times 10^{-3} = n_{\text{(B)}} = \frac{m_B}{M_B} = \frac{150 \times 10^{-3}}{M_B} . \text{ On}$ <p>tire <math>M_{\text{(B)}} = 59,05 \text{ g.mol}^{-1}</math>.</p> <p><b>III-</b> 1- La formule d'une monoamine saturée <math>\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}</math> vérifie la valeur pour <math>n = 3</math>. <math>12 \times 3 + 2 \times 3 + 3 + 14 = 59 \text{ g mol.L}^{-1}</math>. La formule moléculaire est donc : <math>\text{C}_3\text{H}_9\text{N}</math>.</p> <p>2- Les formules semi-développées des isomères possibles de (B) sont : <math>\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2</math> ; <math>\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_3</math> ;</p> $\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 & \text{et} & \text{CH}_3 - \text{N} - \text{CH}_3 \\   & &   \\ \text{NH}_2 & & \text{CH}_3 \end{array}$ <p>3- Le composé (B) est une amine ne réagissant pas avec les chlorures d'acyle, elle est donc une amine tertiaire de formule : <math>\text{CH}_3 - \text{N} - \text{CH}_3</math></p>	<p>Tout autre raisonnement correct est acceptable.</p> <p>Tout autre raisonnement correct est acceptable</p> <p>Tout autre raisonnement correct est acceptable</p>

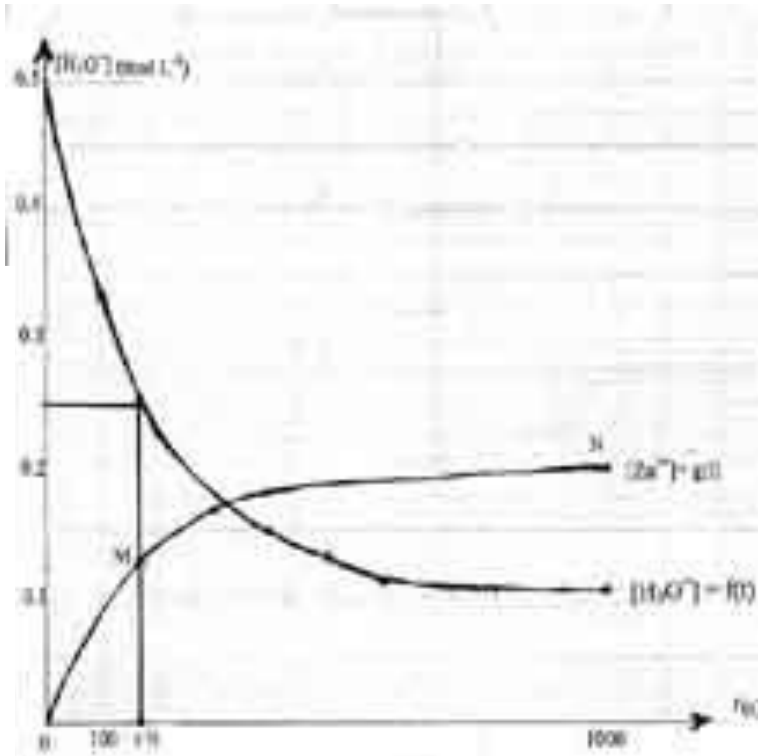
la triméthylamine, (N, N – diméthylméthanamine).



### Deuxième exercice (7,5 points)

Réponse attendue	Remarques
<p><b>I-</b></p> <p>1- La surface de contact entre les réactifs dans le cas (poudre de zinc + solution d'acide chlorhydrique) est plus grande que dans le cas (lame de zinc + solution d'acide chlorhydrique). Par conséquent, la vitesse de la réaction, dans le premier cas, est plus grande.</p> <p>2- Détermination du réactif limitant :</p> $R_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{initial}}}{2} = \frac{C_a \cdot V_a}{2} = \frac{0,5 \cdot 40 \cdot 10^{-3}}{2} = 1 \cdot 10^{-2}$ $R_{\text{Zn}} = \frac{n(\text{Zn})_{\text{introduit}}}{1} = \frac{m(\text{Zn})_{\text{introduit}}}{M(\text{Zn})} = \frac{1}{65,4} = 1,5 \cdot 10^{-2}.$ <p>Comme <math>R_{\text{H}_3\text{O}^+} &lt; R_{\text{Zn}}</math>, <math>\text{H}_3\text{O}^+</math> est le réactif limitant.</p> <p>D'après la stœchiométrie de l'équation, on peut écrire :</p> $n(\text{Zn}^{2+})_{\text{formé à l}'\infty} = \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{initial}}}{2} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol. D'où :}$ $[\text{Zn}^{2+}]_{\infty} = \frac{n(\text{Zn}^{2+})}{V_a} = \frac{1 \cdot 10^{-2}}{40 \cdot 10^{-3}} = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}.$ <p>3-</p> <p>À chaque instant t</p> <p><math>n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{restant}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{initial}} - n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{réagissant}}.</math></p> <p>D'après la stœchiométrie de l'équation, on a : à chaque instant t</p> <p><math>n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{réagissant}} = 2 n(\text{H}_2)_{\text{formé}}.</math> D'où :</p> <p><math>n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{restant}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{initial}} - 2 n(\text{H}_2)_{\text{formé}}.</math> En divisant par le volume constant de la solution, <math>40 \cdot 10^{-3} \text{ L}</math>, on aura alors :</p> $[\text{H}_3\text{O}^+]_t = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 - 2 \cdot \frac{n(\text{H}_2)}{V} = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 - 2 \cdot \frac{V(\text{H}_2) \cdot 10^{-3}}{V_m \cdot V \times 10^{-3}} =$ $[\text{H}_3\text{O}^+]_0 - 2 \cdot \frac{V(\text{H}_2)}{24 \cdot 40} = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 - \frac{V(\text{H}_2)}{480}.$ <p><b>II-</b></p> <p>1- <u>Valeur de x</u> :</p> <p><math>x = [\text{H}_3\text{O}^+] = C_a = 0,500 \text{ mol.L}^{-1}.</math></p> <p><u>Valeur de y</u> :</p> $y = [\text{H}_3\text{O}^+]_{800} = 0,500 - \frac{188}{480} = 0,108 \text{ mol.L}^{-1}.$	

2-



3- Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la concentration du réactif imitant se réduit à sa moitié :

$[H_3O^+]$  à  $t_{1/2} = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$  qui correspond, d'après le graphe, à :  
 $t_{1/2} = 170 \text{ s}$ .

4- D'après les coefficients stœchiométriques de l'équation, les deux vitesses sont liées par :  $v_{\text{disparition}}(H_3O^+) = 2 \cdot v_{\text{formation}}(Zn^{2+})$ .

5- Les trois points : O ( $t = 0 \text{ s}$  ;  $[Zn^{2+}] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$ ) ; M ( $t = t_{1/2} = 170 \text{ s}$  ;  $[Zn^{2+}] = 0,125 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et N ( $t = 1000 \text{ s}$  ;  $[Zn^{2+}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

### Troisième exercice (6 points)

Réponse attendue	Remarques
<p><b>I-</b>            L'équation de la réaction est :  <math display="block">RCOOH + HO^- \rightarrow RCOO^- + H_2O</math></p> $K_R = \frac{[RCOO^-]}{[RCOOH][HO^-]} = \frac{[RCOO^-][H_3O^+]}{[RCOOH][HO^-][H_3O^+]}$ <p><math>K_R =</math></p>	<p>Application directe de la formule : 1pt</p>

$$\frac{K_a(\text{RCOOH}/\text{RCOO}^-)}{K_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-)} = \frac{10^{-pK_a(\text{RCOOH}/\text{RCOO}^-)}}{10^{-pK_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-)}} = 10^{pK_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) - pK_a(\text{RCOOH}/\text{RCOO}^-)}$$

$K_R > 10^9 \gg 10^4$ . La réaction est alors totale.

### II-

La solubilité de l'aspirine étant 3,4 g, le volume minimal d'eau nécessaire pour dissoudre 300 mg = 0,3 g d'aspirine est donc :  $V = \frac{0,3 \times 1}{3,4} = 0,088 \text{ L}$ .

La capacité de la fiole ne peut pas être inférieure au volume minimal (88 mL), la fiole convenable alors est celle de capacité 200 mL.

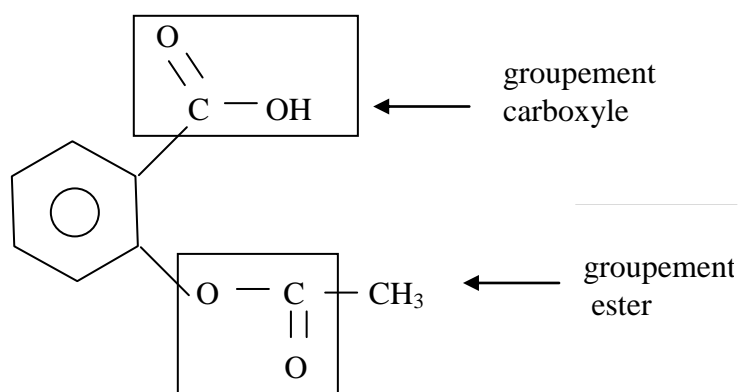
### III-

1- À l'équivalence, en se basant sur l'équation de la réaction de dosage, on a :

$n_{(\text{aspirine})}$  contenu dans la solution =  $n_{(\text{HO}^-)}$  versé.

$$\frac{m}{180} = C_b \times V = 0,1 \times 17 \times 10^{-3}, \text{ d'où : } m = 0,306 \text{ g} \approx 300 \text{ mg.}$$

2



3- La réaction des ions  $\text{HO}^-$  avec le groupe ment carboxyle est une réaction acido-basique.

La réaction des ions  $\text{HO}^-$  avec le groupe ment ester est une réaction de saponification.

4- Ce dosage acido-basique est réalisé à froid pour éviter la réaction de saponification qui aura lieu à chaud.

Tout autre raisonnement correct est acceptable.