

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 (7 points) Synthèse d'un ester

L'objectif de cet exercice est de rappeler les conditions expérimentales de la synthèse d'un ester et de préciser celles qui conduisent à un meilleur rendement.

Données :

	Acide éthanoïque	Pentan-1-ol	Ester
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	60	88	130
Masse volumique ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	1,05	0,81	-

I- Réaction de synthèse

On souhaite synthétiser un ester par une réaction entre le pentan-1-ol et l'acide éthanoïque.

- 1- Écrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de cette réaction de synthèse.
- 2- Donner le nom de l'ester formé.
- 3- Citer deux caractéristiques de cette réaction.

II- Réalisation de cette synthèse

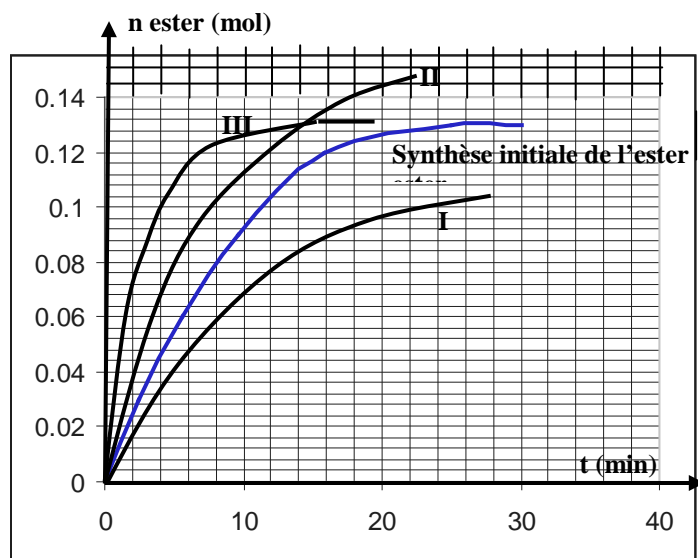
On introduit dans un ballon un volume $V_1 = 22 \text{ mL}$ de pentan-1-ol et un volume $V_2 \text{ mL}$ d'acide éthanoïque. On ajoute 1 mL d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce. On chauffe ce mélange pendant environ 30 min.

Après refroidissement et séparation on obtient une masse de 17 g d'ester.

- 1- Indiquer :
 - a) le but du chauffage ;
 - b) le rôle de l'acide sulfurique concentré.
- 2- Déterminer la valeur de V_2 pour que le mélange d'acide éthanoïque et d'alcool soit stœchiométrique.
- 3- Calculer alors le rendement de cette réaction de synthèse.

III- Changement des conditions expérimentales de cette synthèse

- 1- On considère, ci-dessous, les courbes qui représentent la variation du nombre de moles de l'ester formé en fonction du temps, $n = f(t)$, lorsqu'on réalise cette synthèse en changeant chaque fois une condition expérimentale :
 - une température plus élevée;
 - sans l'ajout de l'acide sulfurique concentré;
 - utilisation d'un mélange initial où l'acide éthanoïque est en excès par rapport à l'alcool.



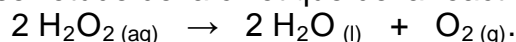
Associer, en justifiant, chacune des courbes I, II et III à la condition expérimentale correspondante.

- 2- Pour augmenter le rendement de cette synthèse, on peut remplacer l'acide éthanoïque par l'un de ses dérivés.
- Écrire l'équation de cette réaction.
 - Donner deux de ses caractéristiques.

Deuxième exercice (6,5 points)

Cinétique de la décomposition du peroxyde d'hydrogène H_2O_2

Dans cet exercice, on vise l'étude de la cinétique de la réaction de décomposition de H_2O_2 dont l'équation est :



Données :

- La décomposition de H_2O_2 est spontanée et totale.
- Le gaz dioxygène O_2 est très peu soluble dans l'eau à la température de l'étude.
- Le chlorure de fer (III) $FeCl_3$, utilisé comme catalyseur dans cette réaction, est très soluble dans l'eau.

I- Préparation d'une solution (S) de H_2O_2

À partir d'une solution initiale de H_2O_2 de concentration $C_0 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, on veut préparer une solution (S) de concentration $C = 0,060 \text{ mol.L}^{-1}$.

Verrerie disponible :

- Bêchers : 100, 200 et 500 mL.
- Éprouvettes graduées : 5, 20 et 50 mL.
- Fioles jaugées : 100, 250 et 500 mL.
- Pipettes jaugées : 5, 10 et 20 mL.
- Pipettes graduées : 5 et 10 mL.

Choisir de la liste ci-dessus, la verrerie nécessaire à la préparation la plus précise de la solution (S) et qui correspond à un seul prélèvement de la solution initiale.

II- Cinétique de la réaction de décomposition de H_2O_2

On ajoute, sans variation de volume, une pincée de poudre de chlorure de fer (III) dans un ballon contenant 50 mL de la solution (S) de concentration $C = 0,060 \text{ mol.L}^{-1}$.

Le ballon est associé à un dispositif convenable pour mesurer la pression P de la phase gazeuse dans le ballon.

Les valeurs de la pression P, en fonction du temps t, sont données dans le tableau suivant :

P (10 ² Pa)	1015	1038	1055	1070	1081	1093	1100	1104	1106
t (min)	0	5	10	15	20	30	40	50	60

Dans cette étude, le gaz O₂ formé par la décomposition de H₂O₂ occupe un volume V = 300 mL dans le ballon maintenu à une température constante T = 300 K.

1- On note :

n_t : quantité de matière de O₂ produite à tout instant t ;

P_0 : pression initiale dans le ballon (à t = 0) avant toute décomposition de H₂O₂.

Montrer que $n_t = 1,2 \times 10^{-7} (P - P_0)$. Prendre : R = 8,3 Pa.m³.mol⁻¹.K⁻¹.

2- Trouver les deux valeurs manquantes dans le tableau suivant :

n_t (10 ⁻⁴ mol)	-	2,8	4,8	6,6	7,9	9,4	-	10,7	10,9
t (min)	0	5	10	15	20	30	40	50	60

3- Tracer, sur un papier millimétré, la courbe : $n_t = f(t)$.

Prendre les échelles suivantes :

en abscisses : 1 cm pour 5 min ;

en ordonnées : 1 cm pour 1,0x10⁻⁴ mol.

4- Déterminer la vitesse de formation de O₂ à t = 20 min.

5- Identifier les espèces présentes dans la solution lorsque la pression P devient égale à 1140x10² Pa.

Troisième exercice (6,5 points)

Formulation de l'aspirine

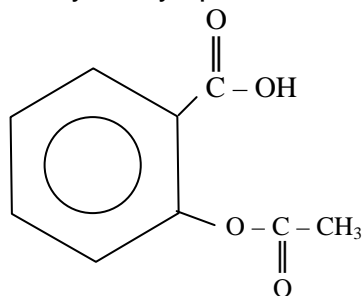
L'objectif de cet exercice est de comparer deux formulations de l'aspirine notée HA.

Données :

Couple acide/base	H ₃ O ⁺ /H ₂ O	HA/A ⁻	CO ₂ ,H ₂ O/HCO ₃ ⁻	H ₂ O/HO ⁻
pKa	0	3,5	6,4	14

Espèce	CO ₂	HA	A ⁻	NaHCO ₃
Solubilité dans l'eau	Peu soluble	Très peu soluble	Soluble	Très soluble

L'aspirine ou acide acétylsalicylique est un acide faible, de formule semi-développée



Il est commercialisé selon plusieurs formulations : aspirine simple, aspirine effervescente ...

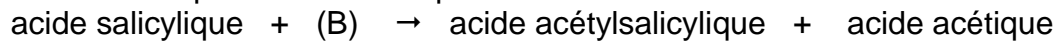
Un comprimé d'aspirine simple est formé de particules de taille importante d'acide acétylsalicylique. Ces grosses particules sont absorbées très lentement par le système sanguin.

HA est liposoluble. Il est massivement absorbé par les cellules de la zone restreinte en contact avec le comprimé et risque de provoquer une action douloureuse due à l'irritation de la muqueuse gastrique.

Un comprimé d'aspirine effervescente contient de l'acide acétylsalicylique et de l'hydrogénocarbonate de sodium (Na^+ , HCO_3^-) en excès. Ces deux ingrédients sont inertes en milieu anhydre et sont réactifs en solution aqueuse donnant des ions A^- . Ces ions redonnent HA, dans un milieu acide, sous forme de cristaux dispersés très fins.

I- Préparation de l'aspirine

L'aspirine est préparée à partir de l'acide salicylique et un composé (B) par une réaction d'estérification selon l'équation schématique :



- 1- Écrire la formule semi-développée de l'acide salicylique. Encadrer et nommer les deux groupes fonctionnels oxygénés.
- 2- Écrire la formule semi-développée et donner le nom du composé (B).

II- Mise dans l'eau d'un comprimé d'aspirine simple

On introduit un comprimé d'aspirine simple bien broyé dans un verre contenant 100 mL d'eau distillée. Le mélange est mis sous agitation ; de l'acide solide reste en suspension. La solution obtenue a un $\text{pH} = 3,0$.

- 1- Écrire l'équation de la réaction entre l'aspirine (HA) et l'eau.
- 2- Calculer le rapport : $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$.

III- Mise dans l'eau d'un comprimé d'aspirine effervescente

On introduit un comprimé d'aspirine effervescente dans un verre contenant 100 mL d'eau distillée. Il se produit un vif dégagement gazeux. Le pH de la solution obtenue est de 6,2.

- 1- Placer sur un axe de pK_a les couples acide/base intervenant lors de la dissolution de ce comprimé dans l'eau.
- 2- Écrire l'équation de la réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte.
- 3- Préciser l'espèce prédominante du couple HA/A^- .

IV- Absorption de l'aspirine par l'estomac

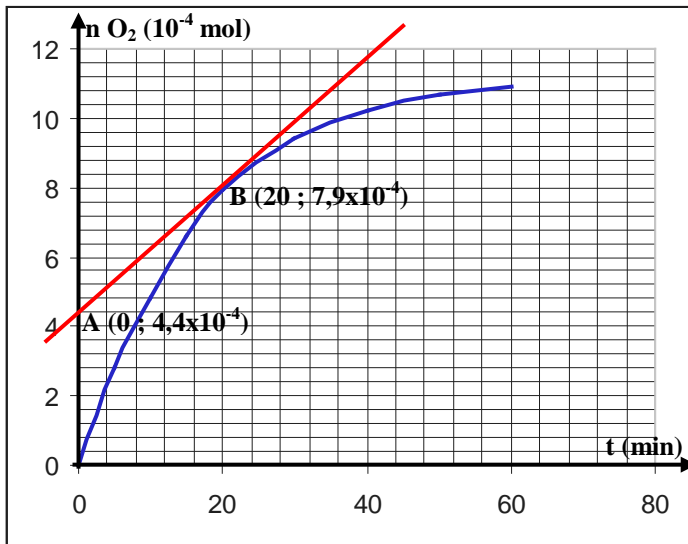
Une personne a bu une solution d'un comprimé d'aspirine effervescente. La solution arrive dans son estomac, où le milieu est assimilé à une solution d'acide chlorhydrique de $\text{pH} = 1$.

- 1- Écrire l'équation de la réaction reproduisant l'aspirine HA.
- 2- Expliquer comment la formulation de l'aspirine effervescente facilite l'absorption de l'aspirine par l'estomac.

<ul style="list-style-type: none"> ○ Lorsqu'on réalise la réaction à une température plus élevée, la réaction devient plus rapide et on atteint l'état d'équilibre avec la même limite pendant un temps plus court (courbe III). ○ Lorsque la réaction est réalisée en l'absence de l'acide sulfurique (catalyseur) sa vitesse diminue. L'équilibre (même limite) sera atteint pendant une durée plus longue (courbe I). ○ Lorsqu'on ajoute un excès d'acide éthanóique par rapport à l'alcool, l'équilibre se déplace vers la droite et le rendement augmente (courbe II). 	0,5	
2-		
a) On peut utiliser le chlorure d'éthanoyle ou l'anhydride éthanóique : $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{Cl} + \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow$ $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{HCl}$	0,75	
b) Cette réaction est totale et exothermique.	2x0,25	

Deuxième exercice (6,5 points)
Cinétique de la décomposition de H₂O₂

Réponse attendue	Note	Commentaire
<p style="text-align: center;">I- Préparation d'une solution (S) de H₂O₂</p> <p>Pour préparer la solution (S) de concentration $C = 0,060 \text{ mol.L}^{-1}$ à partir de la solution de concentration $C_0 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, le facteur de dilution est égal à :</p> $\frac{C_0}{C} = \frac{1,0}{0,06} = \frac{V}{V_0} = \frac{100}{6}$ <p>Pour réaliser la préparation la plus précise, on trouve que la pipette graduée de 10 mL et la fiole jaugée de 100 mL constituent l'ensemble le plus convenable; car avec cette pipette on peut prélever un volume $V_0 = 6 \text{ mL}$ et on le dilue dans la fiole de 100 mL.</p> <p>II- Cinétique de la réaction de décomposition de H₂O₂</p> <p>1- La pression de O₂ à tout instant est $P(\text{O}_2) = P - P_0$. Le nombre de moles de O₂ à tout instant est donné par l'équation d'état des gaz parfaits :</p> $n_t = \frac{P(\text{O}_2) \times V}{R \times T} = \frac{(P - P_0) \times 300 \times 10^{-6}}{8,3 \times 300}$ $n_t = 1,20 \times 10^{-7} (P - P_0)$ <p>2- Pour $t = 0$, on a : $P = P_0$ et $n_0 = 0 \text{ mol}$. Pour $t = 40 \text{ min}$, on a :</p> $n_t = 1,20 \times 10^{-7} (1100 - 1015) \times 10^2 = 10,2 \times 10^{-4} \text{ mol}$ <p>3- La courbe :</p>	1	
	1	
	2x0,25	
	1,25	



1,25

1,5

4- La vitesse de formation de O_2 à $t = 20$ min est définie par :

$v_{t=20} = \frac{dn_{O_2}}{dt}$. Sa valeur est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe $n_{O_2} = f(t)$ au point d'abscisse $t = 20$ min.

$$v_{t=20} = \frac{n_B - n_A}{t_B - t_A} = \frac{(7,9 - 4,4) \times 10^{-4}}{20 - 0} = 17,5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}.$$

5- Lorsque la pression est 1140×10^2 Pa, le nombre de moles de O_2 formé est $n_{O_2} = 1,2(1140 - 1015) \times 10^{-7} = 15,0 \times 10^{-4}$ mol qui provient de $n_{H_2O_2} = 2 \times 15,0 \times 10^{-4} = 30,0 \times 10^{-4}$ mol. Or, le nombre de moles initial de H_2O_2 est :

$n_{H_2O_2} \text{ initial} = C \times V_{(S)} = 0,06 \times 50 \times 10^{-3} = 30,0 \times 10^{-4}$ mol. On tire que le peroxyde d'hydrogène a réagi totalement. Les espèces présentes dans la solution obtenue sont, autre que O_2 dissous, l'eau (H_2O), les ions fer (III) (Fe^{3+}) et les ions chlorure (Cl^-).

Troisième exercice (6,5 points) Formulation de l'aspirine

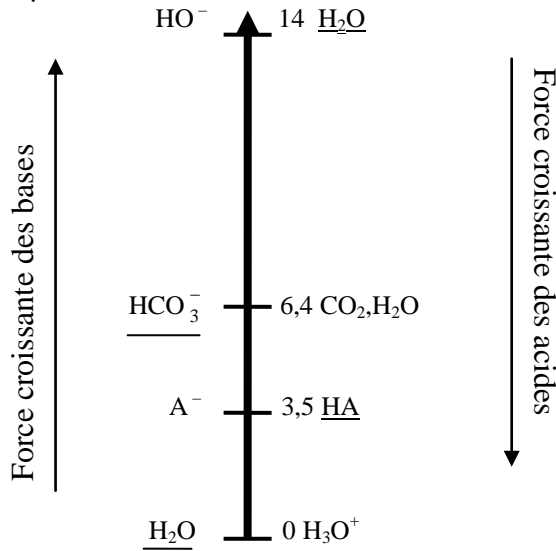
Réponse attendue	Note	Commentaire
<p>I- Préparation de l'aspirine</p> <p>1- La formule de l'acide salicylique</p>	1,25	
<p>2- La formule de (B) est : $CH_3 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - O - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - CH_3$</p> <p>C'est l'anhydride éthanóïque (acétique).</p>	0,5	
<p>II- Mise dans l'eau d'un comprimé d'aspirine simple</p> <p>1- L'équation de cette réaction est :</p> $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$	0,25	
	0,5	

2- La relation : $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$, nous permet de calculer le rapport $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$.

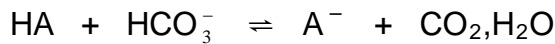
$$3 = 3,5 + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = -0,5 \quad \text{et} \quad \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 0,316.$$

III- Mise dans l'eau d'un comprimé d'aspirine effervescente

1- L'axe de pK_a :



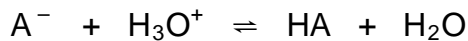
2- Cette réaction a lieu entre l'acide HA et l'hydrogénocarbonate dont l'équation est :



3- Le pH de la solution est $6,2 > \text{pK}_a(\text{HA}/\text{A}^-) + 1 = 4,5$; A^- est alors l'espèce prédominante et majoritaire.

IV- Absorption de l'aspirine par l'estomac

1- L'équation de la réaction reproduisant HA est :



2- La formulation de l'aspirine effervescente a l'avantage de disperser le principe actif sous la forme ionique (A^-) dans une solution aqueuse. Dans l'estomac, cet ion réagit avec le suc gastrique (H_3O^+) pour reproduire HA (acide acétylsalicylique) sous forme de cristaux très fins dispersés sur l'ensemble de la muqueuse de l'estomac où il est absorbé rapidement en réduisant le risque.