

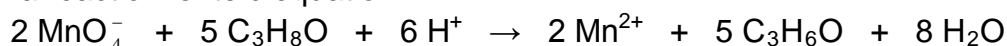
الاسم:
الرقم:مسابقة في الكيمياء
المدة: ساعتان

Cette épreuve est constituée de **trois exercices**. Elle comporte trois pages numérotées de **1 à 3**.
L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé.

Traiter les trois exercices suivants :

Premier exercice (7 points)
Cinétique d'une oxydation ménagée d'un alcool

Le but de cet exercice est d'étudier la cinétique de l'oxydation ménagée d'un alcool secondaire (A), C_3H_8O , par une solution de permanganate de potassium acidifiée par l'acide sulfurique, H_2SO_4 , selon la réaction lente d'équation :



I- Identification de l'alcool (A) et de son dérivé d'oxydation (B)

- 1- Écrire la formule semi-développée de l'alcool (A) et donner son nom systématique.
- 2- Écrire la formule semi-développée du produit d'oxydation (B) et donner son nom systématique.
- 3- Indiquer ce qu'on observe si on traite un échantillon du composé (B) par :
 - a) le réactif de Schiff ;
 - b) la 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH).

II- Préparation de la solution initiale

On prépare un volume $V = 100$ mL d'une solution (S) en mélangeant :

- $V_1 = 50$ mL d'une solution de permanganate de potassium de concentration $C_1 = 0,2$ mol.L⁻¹ ;
- $V_2 = 15$ mL d'une solution d'acide sulfurique de concentration $C_2 = 6$ mol.L⁻¹ ;
- $V_3 = 1$ mL de l'alcool (A) de masse volumique $\mu = 0,8$ g.mL⁻¹ et de masse molaire $M_A = 60$ g.mol⁻¹ ;
- la quantité suffisante d'eau distillée pour compléter le volume à 100 mL.

- 1- Montrer que, à $t = 0$, on a dans la solution (S) les concentrations suivantes :
 $[MnO_4^-]_0 = 0,1$ mol.L⁻¹ ; $[H^+]_0 = 1,8$ mol.L⁻¹ et $[C_3H_8O]_0 = 0,133$ mol.L⁻¹.
- 2- Déterminer le réactif limitant.

III- Étude cinétique

On détermine, par une méthode appropriée, la concentration de C_3H_6O à des différents instants t . Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

t (min)	0	1	2	3	4	6
$[C_3H_6O]$ (10^{-3} mol.L ⁻¹)	0	35	55	68	78	92

- 1- Tracer la courbe $[C_3H_6O] = f(t)$. Prendre les échelles suivantes :
abscisses : 1 cm = 1 min ; ordonnées : 1 cm = 10×10^{-3} mol.L⁻¹.
- 2- Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction.
- 3- Déterminer la vitesse de formation de C_3H_6O à $t = 3$ min.

Deuxième exercice (7 points) Produit ménager : "Destop"

Le "Destop" est un produit ménager utilisé comme déboucheur des canalisations. C'est une solution commerciale concentrée d'hydroxyde de sodium. Le but de cet exercice est de doser l'hydroxyde de sodium dans le "Destop" par une solution d'acide chlorhydrique.

Données :

- Le dosage est réalisé à 25 °C.
- La masse molaire de l'hydroxyde de sodium : $M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g.mol}^{-1}$.

I- Mode opératoire

On réalise au laboratoire les étapes suivantes :

- On prépare 500 mL d'une solution (S) en diluant 100 fois un volume V_0 de la solution de "Destop".
- On introduit, dans un bécher, un volume $V_b = 20 \text{ mL}$ de la solution (S) et on ajoute de l'eau distillée pour une immersion convenable de l'électrode combinée du pH-mètre.
- On réalise le dosage pH-métrique de la solution (S) par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 7,2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Le volume d'acide chlorhydrique versé pour atteindre l'équivalence est déterminé graphiquement, sa valeur est : $V_{aE} = 16,8 \text{ mL}$.

- 1- Déterminer le volume V_0 qu'il faut prélever de la solution "Destop" pour préparer la solution (S).
- 2- Choisir, de la **liste** ci-après, la verrerie utilisée pour :
 - a) mesurer le volume V_b ;
 - b) verser la solution d'acide chlorhydrique dans le bécher.

La liste :

- fioles jaugées : 50 ; 100 et 500 mL
 - pipettes jaugées : 5 ; 10 et 20 mL
 - burette : 25 mL
 - béchers : 100 ; 250 et 500 mL
- 3- Le dosage de ce produit ménager "Destop" est réalisé après dilution. Donner deux raisons qui justifient cette dilution.

II- Exploitation des résultats

- 1- Écrire l'équation de la réaction de dosage.
- 2- Déterminer la concentration de la solution (S) en hydroxyde de sodium.
- 3- Déduire le pourcentage massique de la solution "Destop" en hydroxyde de sodium, sachant que sa masse volumique est $\mu = 1,22 \text{ g.mL}^{-1}$.
- 4- Justifier si l'ajout de l'eau distillée pour une immersion convenable de l'électrode combinée du pH-mètre affecte :
 - a) la valeur initiale du pH de la solution (S) ;
 - b) la valeur du pH à l'équivalence ;
 - c) le volume V_{aE} .

Troisième exercice (6 points)

L'aspirine

Données :

- pK_a (acide acétylsalicylique/ion acétylsalicylate) = 3,5
- Masse molaire de l'acide salicylique : $M_1 = 138 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Masse molaire de l'acide acétylsalicylique : $M_2 = 180 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Le pH du suc gastrique (estomac) est de l'ordre de 1,2 et celui du milieu intestinal (intestin grêle) est voisin de 5,5.

On lit sur une boîte d'aspirine simple, les informations suivantes :

* **Composition**

- Acide acétylsalicylique 0,3 g par comprimé.
- Excipient : amidon, gel de silice.

-

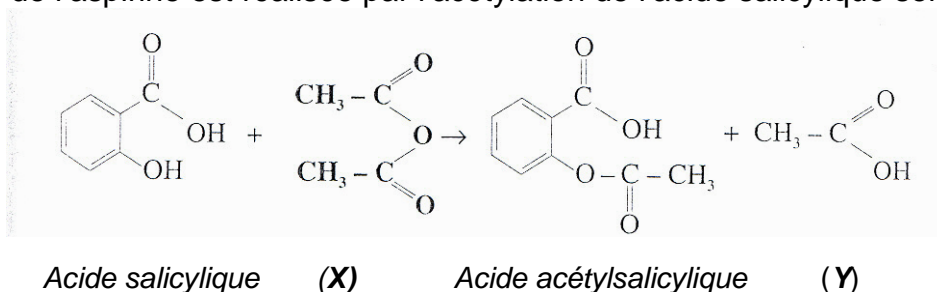
* **Contre-indications**

- L'aspirine solide irrite la muqueuse gastrique.

-

I- Hémisynthèse de l'aspirine

L'hémisynthèse de l'aspirine est réalisée par l'acétylation de l'acide salicylique selon l'équation :



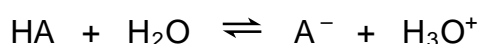
- 1- Donner le nom de chacun des deux composés (X) et (Y).
- 2- Reproduire sur la copie des réponses la formule de l'acide acétylsalicylique. Encadrer les deux groupes fonctionnels oxygénés présents et donner le nom de chacun d'eux.
- 3- Déterminer la quantité de matière d'acide salicylique nécessaire pour fabriquer 100 comprimés d'aspirine simple sachant que le rendement de l'hémisynthèse est 90 %.

II- Solubilité de l'aspirine

On prend trois petits béchers (étiquetés **a**, **b**, **c**) contenant respectivement : 50 mL de solution d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; 50 mL de solution d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et 50 mL d'eau distillée.

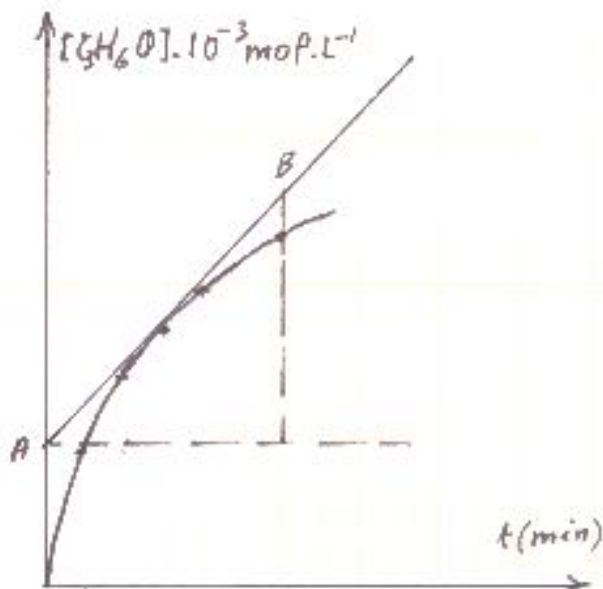
On introduit dans chaque bécher la poudre correspondant à un comprimé d'aspirine simple broyé soigneusement. On agite à l'aide d'un agitateur magnétique le contenu de chaque bécher.

L'observation des trois béchers, montre que l'aspirine est très soluble dans le bécher **b**, peu soluble dans le bécher **c** et très peu soluble (pratiquement insoluble) dans le bécher **a**. L'équation de la réaction de l'acide acétylsalicylique, noté HA, avec l'eau est :



- 1- En se basant sur l'observation, déduire comment varie la solubilité de l'aspirine avec le pH du milieu.
- 2- En utilisant un diagramme de domaines de prédominance des espèces HA et A^- de l'aspirine, préciser l'espèce qui prédomine dans chacune des solutions dans les béchers **a** et **b**. En déduire sous quelle forme (HA ou A^-) l'aspirine prédomine dans l'estomac et dans le milieu intestinal.
- 3- Un comprimé d'aspirine doit être croqué et avalé avec un grand verre d'eau. Justifier ce fait.

Réponse attendue	Note	Commentaire
<p>I-</p> <p>1- Étant un alcool secondaire, le groupe fonctionnel – OH est porté par un atome de carbone secondaire, la formule semi-développée de (A) est donc : CH₃ – CHOH – CH₃, son nom est le propan-2-ol.</p> <p>2- L'oxydation ménagée de l'alcool secondaire, (A), conduit à une cétone de formule semi-développée : CH₃ – CO – CH₃ qui est la propanone.</p> <p>3-</p> <p>a) Lorsqu'on traite un échantillon de (B) avec le réactif de Schiff il reste incolore car elle est une cétone,</p> <p>b) La DNPH. donne un précipité jaune lorsqu'on traite un échantillon de (B) avec ce réactif (carbonyl ou cétone).</p>	<p>0,5</p> <p>0,5</p> <p>0,5x2</p> <p>0,25</p>	<p>0,25 par formule, 0,25 par nom</p>
<p>II-</p> <p>1- La concentration d'une espèce est donnée par :</p> $C_{\text{mol.L}^{-1}} = \frac{n(\text{del'espèce en mol})}{V(\text{solution en L})}$ <p>le nombre de moles de chaque soluté ne varie pas dans le mélange, on aura alors :</p> $[\text{MnO}_4^-]_0 = \frac{C_1 V_1}{V} = \frac{0,2 \times 50 \times 10^{-3}}{100 \times 10^{-3}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}.$ $[\text{H}^+]_0 = \frac{2 \times 6 \times 15 \times 10^{-3}}{100 \times 10^{-3}} = 1,8 \text{ mol.L}^{-1}.$ $[\text{C}_3\text{H}_8\text{O}] = \frac{n(\text{C}_3\text{H}_8\text{O})}{V} = \frac{\mu \times V_3}{M \times V} = \frac{0,8 \times 1}{60 \times 100 \times 10^{-3}} = 0,133 \text{ mol.L}^{-1}.$ <p>2- D'après les coefficients stœchiométriques et les nombres de moles des réactifs on tire :</p> $R(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}) = \frac{0,13 \times V}{5} < R(\text{MnO}_4^-) = \frac{0,1 \times V}{2} < R(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{1,8 \times V}{6}.$ <p>L'alcool (A) est alors le réactif limitant.</p>	<p>0,25</p> <p>0,5</p> <p>0,5</p> <p>0,5</p>	
<p>III- 1-</p>	<p>1</p>	



0 1 2 3 4 5 6

2- Le temps de demi-réaction est l'intervalle du temps au bout duquel la quantité initiale du réactif limitant se réduit à sa moitié, c'est-à-dire, l'intervalle du temps au bout duquel la concentration de C_3H_6O formé devient $\frac{0,133}{2} = 0,066 \text{ mol.L}^{-1}$. Cette concentration correspond à $t_{1/2} = 3,7 \text{ min}$ (voir le graphe).

3- La vitesse de formation de C_3H_6O à $t = 3 \text{ min}$ est

$V = \frac{d[C_3H_6O]}{dt}$; elle est égale au coefficient directeur de la tangente, au point d'abscisse $t = 3$, à la courbe $[C_3H_6O] = f(t)$. On considère les deux points, de cette tangente :

A $(0 - 38 \times 10^{-3})$ et B $(6 - 104 \times 10^{-3})$, d'où :

$$v_3 = \frac{(104 - 38) \times 10^{-3}}{6 - 0} = 11 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \text{L}^{-1} \times \text{min}^{-1}.$$

1

1

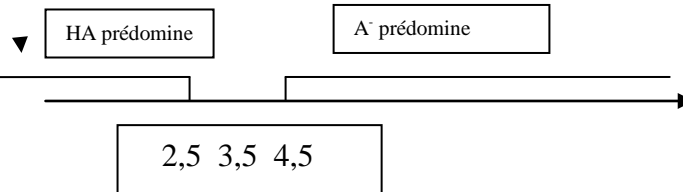
Deuxième exercice (7 points) Produit ménager "Destop"

Réponse attendue	Note	Commentaire
I-		
1- Le facteur de dilution = $100 = \frac{V}{V_0}$, d'où $V_0 = \frac{500}{100} = 5 \text{ mL}$.	1	Toute autre explication correcte est acceptable
2- a) Pour introduire le volume V_b dans le bécher on utilise la pipette jaugée de 20 mL.	0,5	
b) On utilise la burette pour verser la solution d'acide chlorhydrique dans le bécher.	0,5	
3- L'indication du pH-mètre n'est pas précise pour des solutions de concentrations élevées.		Pour plus de sécurité
Puisque le volume d'acide nécessaire pour atteindre l'équivalence vaut 16,8 mL, on a intérêt de diluer la solution commerciale, sinon, on aurait besoin de remplir la burette plusieurs fois et par suite de multiplier le nombre d'erreurs	2×0,25	
II-		
1- L'équation de la réaction de dosage est : $H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2$	0,5	

<p>H₂O</p> <p>2- À l'équivalence, on a :</p> <p>$n(\text{HO}^-)$ dans 20 mL de (S) = $n(\text{H}_3\text{O}^+)$ dans 16,8 mL de la solution acide. Or dans une solution : $n(\text{soluté}) = C \times V$. On peut tirer alors :</p>	1	Relation 0,5 ; calcul 0,5
$C_{(S)} = \frac{7,2 \times 10^{-2} \times 16,8 \times 10^{-3}}{20 \times 10^{-3}} \approx 6,05 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$ <p>3- Puisque la solution (S) est obtenue en diluant 100 fois la solution Destop, on tire alors la valeur $C = 6,05 \text{ mol.L}^{-1}$. La masse de NaOH dans un litre de Destop est donc $m = 6,05 \times 40 = 242 \text{ g}$. La masse d'un litre de Destop est : $1,22 \times 1000 = 1220 \text{ g}$. Le pourcentage massique de la solution de Destop en hydroxyde de sodium est alors : $\frac{242 \times 100}{1220} = 19,8 \%$.</p>	1,5	3x0,5
<p>4-</p> <p>a) La dilution de la solution basique (S) fait diminuer la concentration de HO^-, ainsi que la valeur du pH (pH initial diminue).</p>	0,5	pH _E dépend de la force de l'acide et de la base utilisés qui sont forts ; sa valeur est donc égale à 7
<p>b) à l'équivalence les espèces dans la solution sont : Na^+ indifférent ; Cl^- indifférent et H_2O qui donne un pH_E = 7.</p> <p>c) Puisque la dilution n'affecte pas la quantité de matière de soluté, le volume V_{aE} n'est donc affecté par l'introduction de l'eau distillée.</p>	0,5	

Troisième exercice (6 points)

L'aspirine

Réponse attendue	Note	Commentaire
<p>I-</p> <p>1- (X) est l'anhydride éthanoïque. (Y) est l'acide éthanoïque.</p> <p>2- $\text{HOOC} - \Phi - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_3$; - COOH: groupe carboxyle; ... $\text{C} - \text{O} - \text{CO} - \dots$: group ester.</p> <p>3- La quantité de matière</p> $n(\text{acide salicylique}) = \frac{100}{90} n(\text{acide acétylsalicylique})$ $n(\text{acide salicylique}) = 100 \times 0,3 \times \frac{1}{180} \times \frac{100}{90} = 0,185 \text{ mol.}$	0,5 0,25x4 1	Anhydride :0,25 ; acide : 0,25
<p>II-</p> <p>1- pH_A est fortement acide < pH_C = 7 (eau distillée) < pH_B est fortement basique. On tire que la solubilité de l'aspirine augmente lorsque pH augmente.</p> <p>2-</p>	1	
	0,5	
<p>Dans le bécher a l'aspirine est pratiquement insoluble HA prédomine.</p> <p>Dans le bécher b l'aspirine est totalement dissoute sous forme A⁻ donc A⁻ prédomine.</p>	1	

<p>Dans le milieu gastrique le $\text{pH} = 1,2 < 2,5$, HA prédomine. Dans le milieu intestinal le $\text{pH} = 5,5 > 4,5$, A^- prédomine.</p> <p>3- Puisque l'aspirine solide irrite la muqueuse gastrique, il faut éviter la présence des agglomérats solides sur la muqueuse, c'est pour cela il faut diluer le milieu gastrique pour augmenter la quantité dissoute de l'aspirine et éviter la présence d'aspirine solide dans l'estomac.</p>	<p>0,5</p> <p>0,5</p>	
---	-----------------------	--