

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 :

### Exercice 1 (7 points)

### Etude d'un alcool (A)

Les alcools sont des composés organiques qui possèdent de nombreuses utilisations médicales et industrielles.

Le but de cet exercice est d'identifier un monoalcool (A) à chaîne carbonée saturée et non cyclique et d'étudier certaines de ses propriétés chimiques.

**Données :** - Masses molaires en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  :  $M(\text{H}) = 1$  ;  $M(\text{C}) = 12$  ;  $M(\text{O}) = 16$   
- Masse volumique de l'acide éthanoïque :  $\rho = 1,06 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ .

#### 1. Identification de l'alcool (A)

L'analyse élémentaire d'un échantillon de l'alcool (A) montre que le pourcentage en masse d'oxygène est 21,62%.

1.1. Montrer que la formule moléculaire de l'alcool (A) est  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ .

1.2. Pour identifier l'alcool (A), on réalise les expériences du **document-1**.

**Expérience 1 :** L'alcool (A) est traité par une solution acidifiée de dichromate de potassium ( $2\text{K}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). Le milieu réactionnel de couleur orange devient vert et il se forme un composé organique (B).

**Expérience 2 :** Une solution de 2,4-DNPH est ajoutée à un échantillon de (B). Un précipité jaune-orangé se forme.

**Expérience 3 :** Un échantillon de (B) est doucement chauffé avec une solution bleue de liqueur de Fehling. La solution reste bleue et aucun précipité n'est observé.

#### Document-1

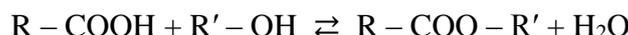
En se basant sur les résultats de chacune des trois expériences du **document-1**, justifier que l'alcool (A) est le butan-2-ol.

1.3. Vérifier que la molécule de butan-2-ol est chirale.

1.4. Représenter, selon Cram, les deux énantiomères du butan-2-ol.

#### 2. Réaction de l'alcool (A) avec l'acide éthanoïque

Les alcools réagissent avec les acides carboxyliques suivant l'équation générale :



On chauffe à reflux un mélange contenant 0,10 mol de butan-2-ol, un volume  $V = 5,7 \text{ mL}$  d'acide éthanoïque pur et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

2.1. Ecrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de la réaction qui a lieu. Donner le nom systématique de l'ester formé.

2.2. Choisir, de la liste suivante, le matériel nécessaire pour réaliser le montage du chauffage à reflux :  
Chauffe ballon, ballon à fond rond, burette graduée, bécher de 100 mL, réfrigérant.

2.3. Indiquer l'intérêt du chauffage à reflux dans cette synthèse.

2.4. Après un certain temps  $t$ , on arrête le chauffage, on refroidit le milieu réactionnel et on dose l'acide éthanóique restant ; on trouve 0,06 mol.

2.4.1. Montrer que le nombre de moles initial de l'acide éthanóique est de 0,10 mol.

2.4.2. Recopier et compléter le tableau suivant :

	$R - COOH$	$+ R' - OH$	$\rightleftharpoons$	$R - COO - R'$	$+ H_2O$
A l'instant $t_0$	0,10 mol	0,10 mol		0	0
A l'instant $t$	0,06 mol				

2.4.3. Préciser si l'équilibre est atteint à l'instant  $t$ , sachant que la constante d'équilibre de cette réaction est  $K_C = 2,3$ .

## Exercice 2 (7 points)

### Cinétique d'une réaction

L'aspirine est l'un des médicaments les plus utilisés dans le monde.

L'objectif de cet exercice est d'étudier la préparation de l'aspirine et de réaliser l'étude cinétique de sa réaction avec l'ion bicarbonate.

**Donnée :** Masse molaire de l'aspirine :  $M_{(Asp)} = 180 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

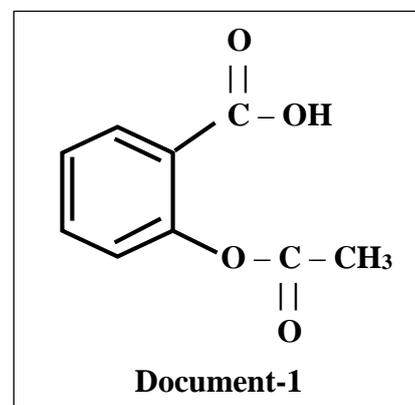
#### 1. Préparation de l'aspirine

L'aspirine peut être préparée à partir de l'acide salicylique et de l'anhydride éthanóique.

La formule de l'aspirine est donnée dans le **document-1**.

1.1. Recopier la formule semi-développée de l'aspirine, encadrer et nommer ses groupes fonctionnels.

1.2. Ecrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de la réaction de préparation de l'aspirine.



#### 2. Etude cinétique

L'aspirine ( $C_9H_8O_4$ ) réagit lentement avec les ions bicarbonate ( $HCO_3^-$ ) selon une réaction considérée totale et représentée par l'équation suivante :



Un volume  $V_1 = 10 \text{ mL}$  d'une solution de bicarbonate de sodium ( $Na^+ + HCO_3^-$ ) de concentration  $C_1 = 0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  est versé dans un ballon fermé contenant une masse égale à 460 mg d'aspirine.

Par une méthode appropriée, on détermine à chaque instant  $t$  le nombre de moles de dioxyde de carbone formé à une température constante  $T$ .

Les résultats sont regroupés dans le tableau du **document-2**.

Temps (s)	50	100	150	200	250	300	350	400	500	600
$n(CO_2)$ ( $10^{-4} \text{ mol}$ )	11,50	17,75	21,00	22,75	23,75	24,50	25,00	25,25	25,55	25,55

**Document-2**

2.1. Montrer que l'aspirine est le réactif limitant.

2.2. Tracer la courbe représentant la variation du nombre de moles de dioxyde de carbone en fonction du temps :  $n(CO_2) = f(t)$  dans l'intervalle de temps  $[0 - 500\text{s}]$ . Prendre les échelles suivantes :

En abscisses : 1 cm pour 50 s et en ordonnées : 1 cm pour  $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ .

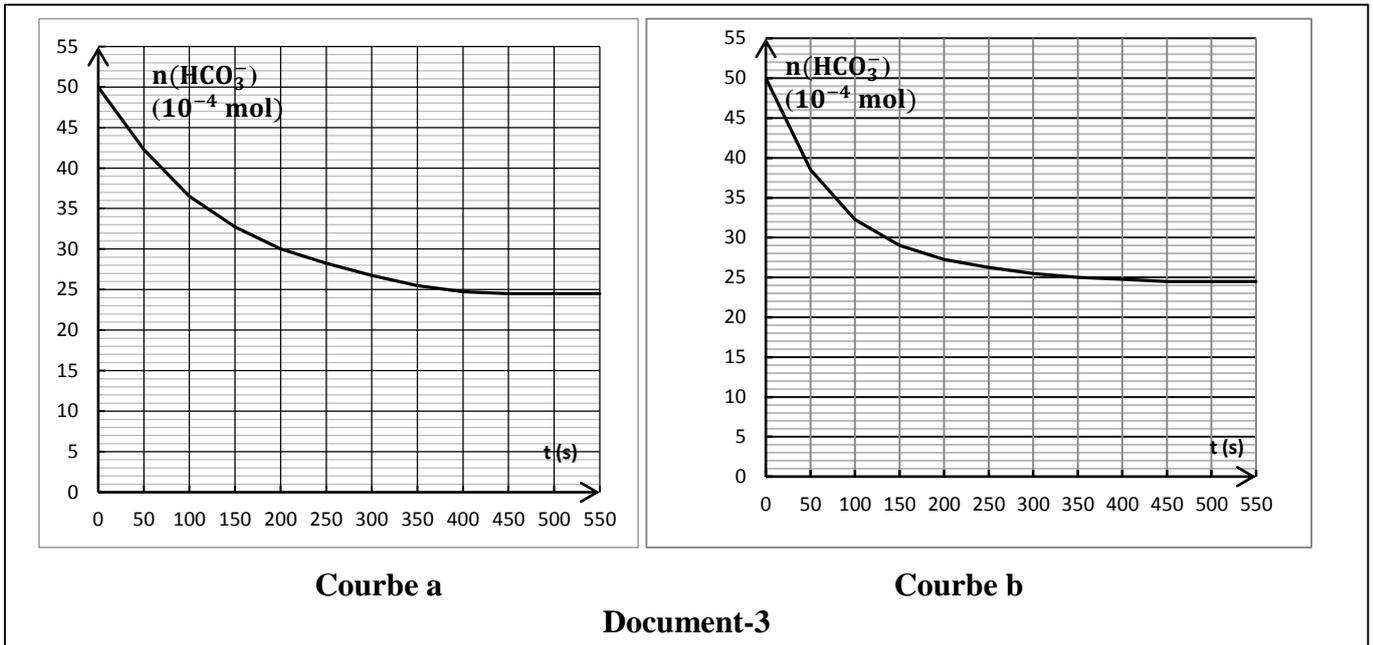
2.3. Déduire graphiquement la variation de la vitesse de formation de  $CO_2$  en fonction du temps.

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

2.5. Montrer qu'à la date de demi-réaction ( $t_{1/2}$ ) :  $n(\text{HCO}_3^-)_{t_{1/2}} = n_0(\text{HCO}_3^-) - \frac{n_0(\text{Asp})}{2}$

Où  $n_0(\text{HCO}_3^-)$  est le nombre de moles initial des ions  $\text{HCO}_3^-$  et  $n_0(\text{Asp})$  est le nombre de moles initial de l'aspirine.

2.6. Considérer les deux courbes données dans le **document-3**, déduire celle qui correspond à  $n(\text{HCO}_3^-) = f(t)$ .



**Exercice 3 (6 points)**

**Solutions Acides et basiques**

On dispose de 3 flacons contenant deux solutions d'acides faibles notées solution (1), solution (2) et d'une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) notée solution (3). Les indications des 3 flacons sont données dans le **document-1**.

Solution (1)	Solution (2)	Solution (3)
Monoacide $\text{HA}_1$	Monoacide $\text{HA}_2$	( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ )
$C_1 = ?$	$C_2 = ?$	$C_3 = 4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
$\text{pH}_1 = 2,6$	$\text{pH}_2 = 2,7$	$\text{pH}_3 = 12,6$

**Document-1**

Le but de cet exercice est d'étudier la force de ces deux acides.

**Données :** - L'étude est effectuée à  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .  
 -  $K_e = 10^{-14}$

**1. Etude du comportement des acides et de la base**

1.1. Vérifier que l'hydroxyde de sodium est une base forte.

1.2. On dilue **dix fois** chacune des deux solutions (1) et (2), on obtient respectivement les deux solutions (A) et (B). La mesure du pH des deux solutions obtenues est donnée dans le **document-2**.

Solution (A)	Solution (B)
Monoacide $\text{HA}_1$	Monoacide $\text{HA}_2$
$\text{pH}_A = 3,1$	$\text{pH}_B = 3,2$

**Document-2**

Choisir, du **document-3**, le lot le plus convenable pour préparer la solution (A) à partir de la solution (1). Justifier.

Lot 1	Lot 2	Lot 3
Pipette jaugée 10,0 mL Fiole jaugée 1000,0 mL Bécher 50 mL	Pipette jaugée 5,0 mL Fiole jaugée 50,0 mL Bécher 50 mL	Eprouvette graduée 10,0 mL Fiole jaugée 50,0 mL Bécher 50 mL

**Document-3**

1.3. Vérifier, en se référant aux **documents 1 et 2**, que les deux acides  $HA_1$  et  $HA_2$  sont des acides faibles.

1.4. Ecrire l'équation de la réaction de  $HA_1$  avec l'eau.

## 2. Dosage de la solution (1)

On introduit un volume  $V_1 = 20,0$  mL de la solution (1) dans un bécher, on y ajoute un certain volume d'eau distillée pour une immersion convenable de l'électrode du pH-mètre. On ajoute progressivement dans le bécher, la solution (3) d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_3 = 4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le volume de la solution basique ajouté pour atteindre l'équivalence est  $V_{BE} = 25,0$  mL.

2.1. Ecrire l'équation de la réaction de dosage.

2.2. Déterminer la concentration  $C_1$  de la solution (1).

2.3. A l'équivalence, l'ion  $A_1^-$  prédomine  $HA_1$  dans la solution. Déduire des valeurs suivantes, celle qui correspond au pKa du couple  $HA_1/A_1^-$ , sachant que le pH à l'équivalence est égal à 8,0.

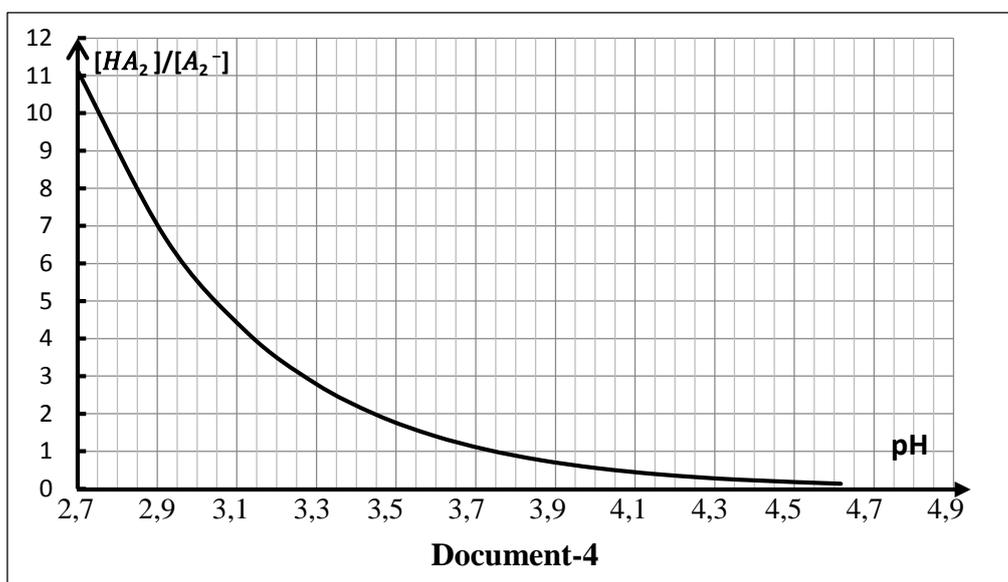
a. 3,9

b. 8,0

c. 10,0

## 3. Détermination du pKa du couple $HA_2/A_2^-$

Le **document-4** montre la variation du rapport  $\frac{[HA_2]}{[A_2^-]}$  en fonction de pH durant l'addition de la solution (3) à un volume  $V_2$  de la solution (2).



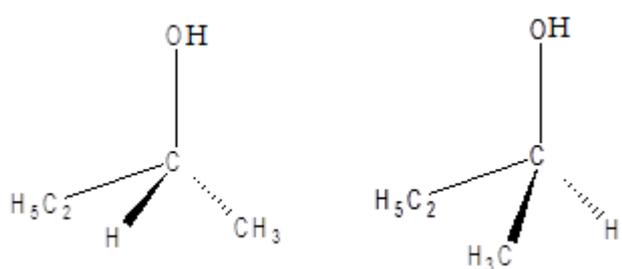
3.1. En se basant sur le **document-4**, montrer que la valeur de pKa du couple  $HA_2/A_2^-$  est 3,75.

3.2. Préciser, parmi les trois propositions suivantes, celle qui correspond à  $C_2$ .

a.  $C_2 > C_1$

b.  $C_2 = C_1$

c.  $C_2 < C_1$ .

Exercice 1 (7 points)		Etude d'un alcool (A)																			
Partie de la Q.	Réponses		Note																		
1.1	<p>La formule générale du monoalcool à chaîne carbonée saturée et non cyclique est <math>C_nH_{2n+2}O</math></p> <p><math>\frac{M(A)}{100} = \frac{16}{\%O}</math> avec <math>M(A) = 14n + 18</math> et <math>\%O = 21,62 \%</math></p> <p>Alors <math>n = 4</math> par suite la formule moléculaire de (A) est <math>C_4H_{10}O</math></p>		0,5																		
1.2	<p><b>De l'expérience 1 :</b> (A) est oxydé alors on déduit que l'alcool étudié n'est pas un alcool tertiaire, il est un alcool primaire ou secondaire.</p> <p><b>De l'expérience 2 :</b> la formation du précipité jaune orangé indique que le composé (B) possède un groupe carbonyle, (aldéhyde ou cétone)</p> <p><b>De l'expérience 3 :</b> on déduit que (B) est une cétone car il n'a pas réagi avec la liqueur de Fehling ;</p> <p>Alors (A) est un alcool secondaire c'est le butan-2-ol.</p>		1																		
1.3	<p>La molécule de butan-2-ol contient un carbone asymétrique (carbone tétraédrique lié à 4 atomes ou groupe d'atomes différents) alors cette molécule est chirale.</p>		0,5																		
1.4			0,75																		
2.1	<p>l'équation de la réaction est :</p> $CH_3 - CHO - CH_2 - CH_3 + CH_3 - COOH \rightleftharpoons CH_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{C}} - O - \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{CH}} - CH_2 - CH_3 + H_2O$ <p>le nom de l'ester formé : Ethanoate de 1-méthylpropyle.</p>		1																		
2.2	<p>Le matériel nécessaire pour réaliser le montage du chauffage à reflux :</p> <p>Chauffe ballon, ballon à fond rond et réfrigérant.</p>		0,75																		
2.3	<p>L'intérêt du chauffage à reflux c'est d'accélérer la réaction et éviter la perte des réactifs ou des produits.</p>		0,5																		
2.4.1	$n(\text{alcool})_{\text{initial}} = \frac{m(\text{alcool})_{\text{initial}}}{M(\text{alcool})} = \frac{V(\text{alcool}) \cdot \rho(\text{alcool})}{M(\text{alcool})} = \frac{5,7 \times 1,06}{60} = 0,10 \text{ mol}$		0,5																		
2.4.2	<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <thead> <tr> <th></th> <th>R - COOH</th> <th>+ R' - OH</th> <th><math>\rightleftharpoons</math></th> <th>R - COO - R'</th> <th>+ H<sub>2</sub>O</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A l'instant <math>t_0</math></td> <td>0,10 mol</td> <td>0,10 mol</td> <td></td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>A l'instant t</td> <td>0,06 mol</td> <td>0,06 mol</td> <td></td> <td>0,04 mol</td> <td>0,04 mol</td> </tr> </tbody> </table>			R - COOH	+ R' - OH	$\rightleftharpoons$	R - COO - R'	+ H <sub>2</sub> O	A l'instant $t_0$	0,10 mol	0,10 mol		0	0	A l'instant t	0,06 mol	0,06 mol		0,04 mol	0,04 mol	0,75
	R - COOH	+ R' - OH	$\rightleftharpoons$	R - COO - R'	+ H <sub>2</sub> O																
A l'instant $t_0$	0,10 mol	0,10 mol		0	0																
A l'instant t	0,06 mol	0,06 mol		0,04 mol	0,04 mol																
2.4.3	$Q_r = \frac{[\text{ester}] \times [\text{eau}]}{[\text{alcool}] \times [\text{acide}]} = \frac{\frac{0,04^2}{V^2}}{\frac{(0,06)^2}{V^2}} = 0,44 < K_c ; \text{ alors l'équilibre n'est atteint à l'instant t.}$		0,75																		

Exercice 2 (7 points)		Cinétique d'une réaction	
Partie de la Q.	Réponses		Note
1.1	<p>groupe carboxyle groupe ester</p>		1
1.2			1
2.1	$n(\text{HCO}_3^-) = C \times V = 0,5 \times 0,01 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol} ; R(\text{HCO}_3^-) = 50 \times 10^{-4}$ $n(\text{Asp}) = \frac{m(\text{Asp})}{M(\text{Asp})} = \frac{0,460}{180} = 25,5 \times 10^{-4} \text{ mol} ; R(\text{Asp}) = 25,5 \times 10^{-4}$ $R(\text{HCO}_3^-) > R(\text{Asp})$ alors l'aspirine est le réactif limitant.		0,75
2.2	<p>la courbe <math>n(\text{CO}_2) = f(t)</math></p>		1
2.3	<p>la vitesse de formation de <math>\text{CO}_2</math> est égale à la pente de la tangente à la courbe au point d'abscisse <math>t</math>.            pente de la tangente <math>T_0 &gt;</math> pente de la tangente <math>T</math>            alors la vitesse de formation de <math>\text{CO}_2</math> diminue avec le temps.</p>		0,75
2.4	<p>le temps de demi-réaction est la durée nécessaire pour la formation de la moitié de la quantité maximale de <math>\text{CO}_2</math></p> $n(\text{CO}_2)_{\text{max}} = n_0(\text{Asp}) = 25,5 \times 10^{-4} \text{ mol}.$ $n(\text{CO}_2)_{t/2} = 25,5 \times 10^{-4} / 2 = 12,75 \times 10^{-4} \text{ mol}.$ Graphiquement $t_{1/2} = 55 \text{ s}.$		1

<b>2.5</b>	A tout instant: $n(\text{HCO}_3^-)_{\text{restant}} = n_0(\text{HCO}_3^-) - n(\text{HCO}_3^-)_{\text{réagit}}$ d'après RS : $n(\text{HCO}_3^-)_{\text{réagit}} = n_0(\text{Asp})$ à $t_{1/2}$ : $n(\text{HCO}_3^-)_{\text{réagit}} = \frac{n_0(\text{Asp})}{2}$ donc $n(\text{HCO}_3^-)_{t_{1/2}} = n_0(\text{HCO}_3^-) - \frac{n_0(\text{Asp})}{2}$	<b>0,75</b>
<b>2.6</b>	La courbe représentant $n(\text{HCO}_3^-) = f(t)$ commence par $n_0 = 50 \times 10^{-4}$ mol, $n(\text{HCO}_3^-)_{t_{1/2}} = n_0(\text{HCO}_3^-) - \frac{n_0(\text{Asp})}{2} = 50 \times 10^{-4} - \frac{25,5 \times 10^{-4}}{2} = 37,25 \times 10^{-4}$ mol avec $t_{1/2} = 55$ s par suite la courbe b	<b>0,75</b>

<b>Exercice 3 (6 points)</b>		<b>Solutions Acides et basiques</b>	
<b>Partie de la Q.</b>	<b>Réponses</b>	<b>Note</b>	
<b>1.1</b>	$14 + \log C_3 = 14 + \log 4 \times 10^{-2} = 12,6 = \text{pH}$ alors l'hydroxyde de sodium est une base forte.	<b>0,75</b>	
<b>1.2</b>	Durant la dilution, le nombre de moles du soluté apporté se conserve $\frac{C_1}{C_A} = \frac{V_A}{V_1} = 10$ $\Rightarrow V_A = 10 \times V_1$ ; avec $V_A =$ volume de la fiole jaugée et $V_1 =$ volume de la pipette; alors lot 2 est le plus convenable (pipette de 5 mL et fiole jaugée de 50 mL)	<b>1</b>	
<b>1.3</b>	Pour la solution (1) ; quand la solution est diluée 10 fois, pH augmente mais moins d'une unité ( $3,5 - 2,6 = 0,5$ ) alors $\text{HA}_1$ est un acide faible. l'augmentation de pH dans la solution (2) est aussi moins d'une unité par dilution de 10 fois, alors l'acide $\text{HA}_2$ est aussi un acide faible.	<b>0,75</b>	
<b>1.4</b>	$\text{HA}_1 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}_1^- + \text{H}_3\text{O}^+$	<b>0,5</b>	
<b>2.1</b>	l'équation de la réaction du dosage : $\text{HA}_1 + \text{HO}^- \rightarrow \text{A}_1^- + \text{H}_2\text{O}$	<b>0,5</b>	
<b>2.2</b>	A l'équivalence: $n(\text{HA}_1)_{\text{introduit dans le bécher}} = n(\text{HO}^-)_{\text{versé à l'équivalence}}$ $C_1 \times V_1 = C_3 \times V_E$ ; alors la concentration de la solution (1) est : $C_1 = \frac{C_3 \times V_E}{V_1} = \frac{4 \times 10^{-2} \times 25}{20} = 5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .	<b>1</b>	
<b>2.3</b>	Puisque les ions $\text{A}_1^-$ prédomine alors $\text{pH} > \text{pKa} + 1$ par suite $\text{pKa} < \text{pH} - 1$ pour $\text{pH} = 8,0$ , $\text{pKa}$ sera plus petit que $8 - 1 = 7 \Rightarrow \text{pKa} = 3,9$ réponse (a)	<b>0,5</b>	
<b>3.1</b>	D'après la relation $\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{A}_2^-]}{[\text{HA}_2]}$ Pour $\frac{[\text{A}_2^-]}{[\text{HA}_2]} = 1$ le $\text{pH} = \text{pKa}$ du couple $\text{HA}_2 / \text{A}_2^-$ d'après le graphe pour $\frac{[\text{HA}_2]}{[\text{A}_2^-]} = 1$ le $\text{pH} = 3,75$ ; donc le $\text{pKa}$ du couple $\text{HA}_2 / \text{A}_2^- = 3,75$	<b>0,5</b>	
<b>3.2</b>	$\text{HA}_2$ est un acide plus fort que $\text{HA}_1$ (car $\text{pKa}(\text{HA}_2 / \text{A}_2^-) < \text{pKa}(\text{HA}_1 / \text{A}_1^-)$ ) $\text{pH}_1 < \text{pH}_2$ , la concentration des ions $\text{H}_3\text{O}^+$ [ $\text{H}_3\text{O}^+$ ] dans la solution (1) est plus grande que celle présente dans la solution (2) malgré que $\text{HA}_2$ est un acide plus fort que $\text{HA}_1$ : ceci peut être expliqué par le fait que la concentration $C_1$ est plus grande que la concentration $C_2$ La réponse est alors (c)	<b>0,5</b>	