

Cette épreuve est constituée de trois exercices.
Elle comporte onze pages numérotées de 1 à 11.
L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé.

مسابقة في الكيمياء

(فرنسي)

المدة: ساعتان

الاسم:

الرقم:

Traiter les trois exercices suivants :

Exercice 1 (7 points) Etude d'un alcool (A)

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

Données : Masses molaires en g.mol^{-1} : $M(\text{H}) = 1$
 $M(\text{C}) = 12$
 $M(\text{O}) = 16$

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 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, sachant que la formule moléculaire d'un monoalcool est : $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$

1.2. Pour identifier l'alcool (A), les expériences du **document-1** sont réalisées :

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 : On chauffe doucement un échantillon de (B) avec la liqueur de Fehling bleu. Aucun précipité n'est observé et la solution reste bleue.

Document-1

En se basant sur les trois expériences du **document-1**.

a- Recopier et compléter le tableau suivant :

	Résultats
Expérience 1	La classe de l'alcool (A) est ou.....
Expérience 2	Le composé (B) estou
Expérience 3	Le composé (B) est doncet par suite la classe de l'alcool (A) est.....

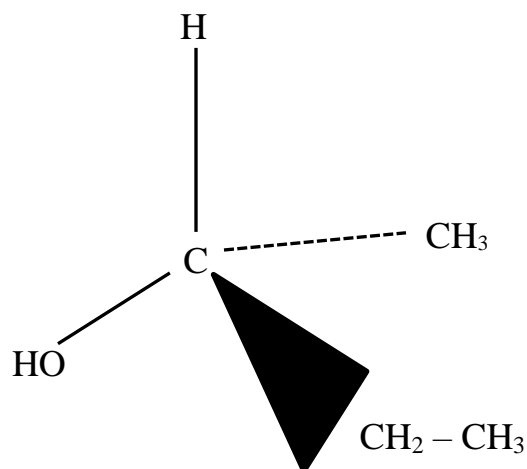
b- En se basant sur les résultats de chacune des trois expériences du document-1.

Déduire que l'alcool (A) est le **butan-2-ol**.

1.3. Vérifier que l'alcool (A) est une molécule chirale.

1.4. L'alcool (A) possède deux énantiomères.

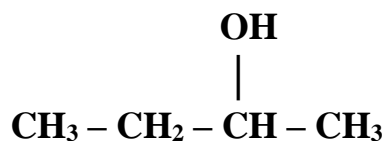
L'un d'eux est représenté selon Cram par la structure suivante :



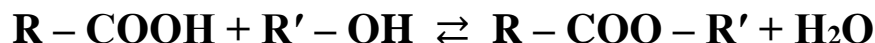
Représenter le deuxième énantiomère de l'alcool (A).

2- Réaction du butan-2-ol avec l'acide éthanoïque.

- La formule semi développée de composé butan-2-ol est :



- Les alcools réagissent avec les acides carboxyliques suivant l'équation générale donnée ci-dessous :



- On chauffe à reflux un mélange contenant :
 - **0,10 mol de butan-2-ol,**
 - Un volume **V = 5,7 mL** de l'acide éthanoïque pur **CH₃ - COOH** et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

2.1. a- Ecrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de la réaction qui a lieu.

b- Choisir la bonne réponse :

Le nom systématique de l'ester formé est :	a- Ethanoate du butyle.
	b- Ethanoate de 1-méthylpropyle.
	c- Butanoate d'éthyle.

2.2. Choisir, parmi la liste suivante, le matériel (3 matériels) nécessaire pour réaliser le montage du chauffage à reflux :

1-	Chauffe ballon.
2-	Ballon à fond rond.
3-	Burette graduée.
4-	Bécher 100 mL.
5-	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
- on dose l'acide éthanoïque restant ; on trouve 0,06 mol.

Données :	- Masse volumique de l'acide éthanoïque : $\rho = 1,06 \text{ g.mL}^{-1}$.
	- Masses molaires de l'acide éthanoïque: $M(\text{CH}_3 - \text{COOH}) = 60 \text{ g.mol}^{-1}$

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

2.4.2. **Recopier et compléter** le tableau suivant :

	$\text{R} - \text{COOH} + \text{R}' - \text{OH} \rightleftharpoons \text{R} - \text{COO} - \text{R}' + \text{H}_2\text{O}$			
à l'instant t_0	0,10 mol	0,10 mol	0	0
à l'instant t	0,06 mol	a-	b-	c-

2.4.3. **a- Calculer** Q_R de la réaction de préparation de l'ester.

b- 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.

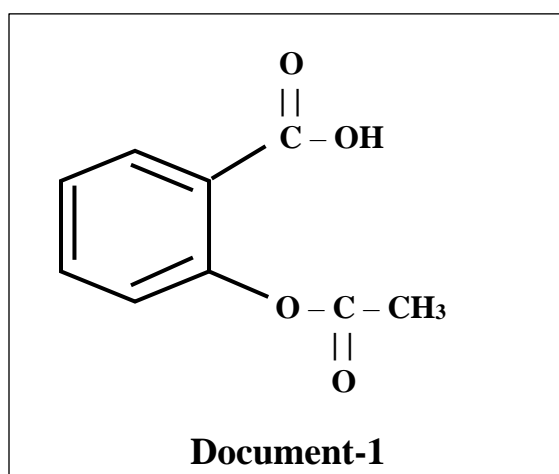
L'objectif de cet exercice est d'étudier la préparation de l'aspirine et de réaliser l'étude cinétique de sa réaction avec l'ion bicarbonate.

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

1. Préparation de l'aspirine

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

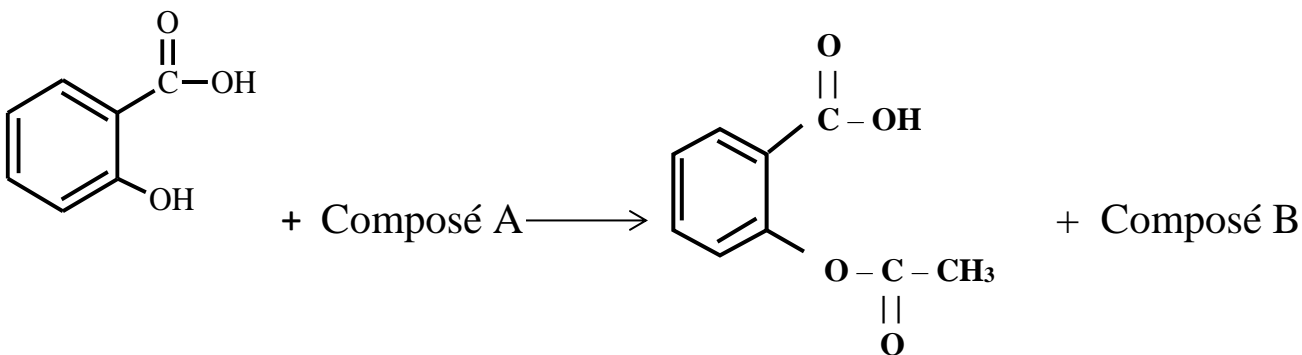
La formule semi-développée de l'aspirine est donnée dans le **document-1**.



1.1. Recopier la formule de l'aspirine.

Encadrer et nommer ses deux groupes fonctionnels.

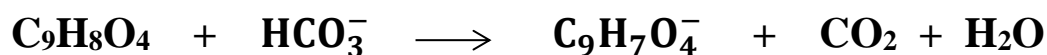
1.2. La réaction de préparation de l'aspirine est représentée par l'équation suivante :



Donner la formule semi-développée de chacun des composés A et B .

2. Etude cinétique

L'aspirine $C_9H_8O_4$ réagit lentement avec les ions bicarbonate HCO_3^- selon une réaction considérée totale, d'équation suivante :



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

a- Calculer le nombre de mole initiale de l'ion bicarbonate et de l'aspirine.

b- Déduire que l'aspirine est le réactif limitant.

2.2. En utilisant une méthode appropriée, on peut déterminer à chaque instant t dans le ballon, le nombre de moles de dioxyde de carbone dégagé à une température constante.

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} mol)	11,50	17,75	21,00	22,75	23,75	24,50	25,00	25,25	25,55	25,55

Document-2

Tracer la courbe montrant la variation de nombre de moles de dioxyde de carbone en fonction du temps : $n(CO_2) = f(t)$ dans l'intervalle de temps **[0- 500s]**.

Prendre les échelles suivantes :

En abscisses: 1 cm pour 50 s

En ordonnées: 1 cm pour $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$

2.3. Déduire, en se basant sur le graphique, la variation de la vitesse de formation de CO_2 en fonction du temps.

2.4. a- Donner le nombre de mole de (CO_2) à la fin de la réaction.

c- Déterminer le temps de demi-réaction ($t_{1/2}$).

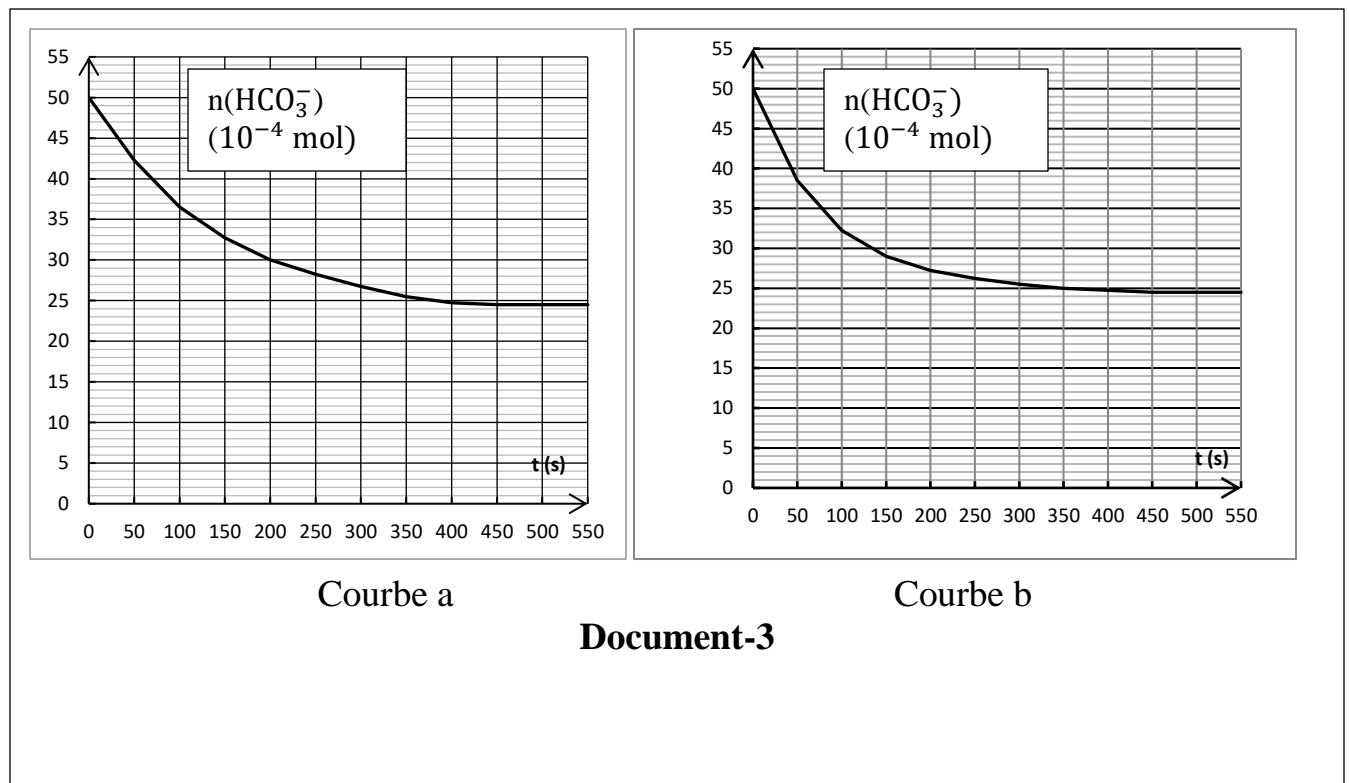
2.5. Le nombre de mole $n(\text{HCO}_3^-)_{t_{1/2}}$ est relié au nombre de mole initiale des ions HCO_3^- ($n_o(\text{HCO}_3^-)$) et au nombre de mole initiale de l'aspirine $n_o(\text{Asp})$ par la relation suivante :

$$n(\text{HCO}_3^-)_{t_{1/2}} = n_o(\text{HCO}_3^-) - \frac{n_o(\text{Asp})}{2}$$

Calculer le nombre de mole des ions HCO_3^- au temps de demi réaction ($t_{1/2}$).

2.6. a- En se référant aux questions (2.4.b et 2.5) .

b- choisir la courbe 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)** et 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 HA_1 $C_1 = ?$ $\text{pH}_1 = 2,6$	Monoacide HA_2 $C_2 = ?$ $\text{pH}_2 = 2,7$	$(\text{Na}^+ + \text{HO}^-)$ $C_3 = 4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ $\text{pH}_3 = 12,6$

Document-1

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

Données : - L'étude est effectuée à **25 °C**.

- $K_e = 10^{-14}$

1. Etude du comportement des acides et des bases

1.1. En se référant à C_3 et pH_3 du **document -1**, **montrer** que l'hydroxyde de sodium est une base forte.

1.2. On dilue **10 fois** chacune des deux solutions **(1)** et **(2)**, **on obtient respectivement les deux solutions (A) et (B)**.

Choisir, parmi les lots du **document-2**, celui qui est le plus convenable pour préparer la solution **(A)** à partir de la solution **(1)**.

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-2

1.3. La dilution des deux solutions (1) et (2) donne respectivement les deux solutions (A) et (B).

La valeur de **pH** avant et après la dilution pour chaque acides (HA_1 et HA_2) est donnée dans le **document-3**.

Solution (1)	Solution (2)
$\text{pH}_1 = 2,6$	$\text{pH}_2 = 2,7$
Solution (A)	Solution (B)
Monoacide HA_1	Monoacide HA_2
$\text{pH}_A = 3,1$	$\text{pH}_B = 3,2$

Document-3

Vérifier, en se référant au document- 3 et en comparant pH_1 à pH_A et pH_2 à pH_B , 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 $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de la solution (1) de l'acide HA_1 .

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

($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration $C_3 = 4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le volume de la solution basique ajouté pour atteindre l'équivalence est $V_{\text{bE}} = 25,0 \text{ mL}$.

2.1. Ecrire l'équation de la réaction de dosage entre l'acide HA_1 et l'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$).

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

2.3. À l'équivalence A_1^- prédomine HA_1 dans la solution.

En appliquant la relation $\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \log \frac{[\text{A}_1^-]}{[\text{HA}_1]}$, et sachant que le **pH** à l'équivalence est égal à **8,0**, **déduire** des valeurs suivantes celle qui peut correspondre au **pKa₁** du couple **HA₁/A₁⁻**,

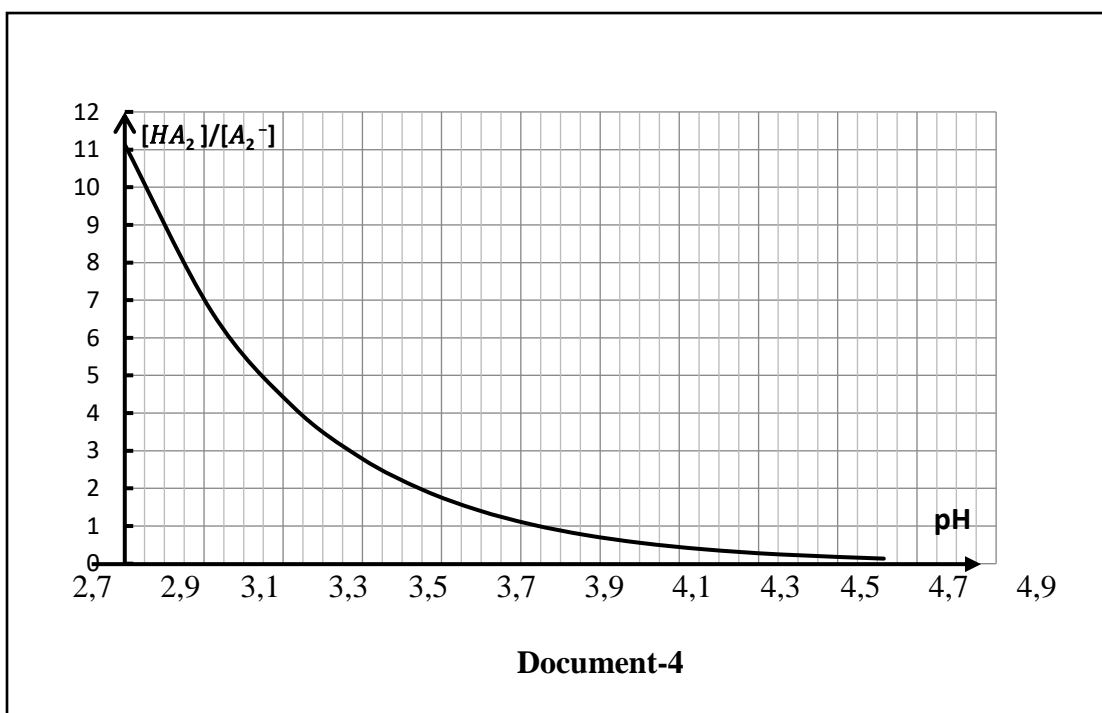
a. 3,9

b. 8

c. 10

3. Détermination de pKa₂ du couple HA₂/A₂⁻

Le **document-4** montre la variation du rapport $\frac{[\text{HA}_2]}{[\text{A}_2^-]}$ en fonction de **pH** durant l'addition de la solution (3) au volume V₂ de la solution (2).



3.1. En se basant sur le **document-4**,

a- **donner** la valeur de **pH** de la solution pour un rapport $\frac{[\text{HA}_2]}{[\text{A}_2^-]} = 1$.

b- **Déduire** la valeur de **pKa₂** du couple **HA₂/A₂⁻**.

3.2. **Préciser**, parmi les trois propositions suivantes, celle qui correspond à **C₂**.

a. C₂ > C₁

b. C₂ = C₁

c. C₂ < C₁.