

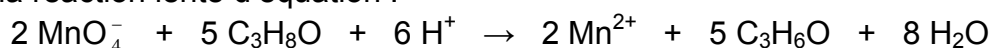
الاسم:  
الرقم:مسابقة في الكيمياء  
المدة: ساعتان

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  $C_1 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  ;
  - $V_2 = 15$  mL d'une solution d'acide sulfurique de concentration  $C_2 = 6 \text{ mol.L}^{-1}$  ;
  - $V_3 = 1$  mL de l'alcool (A) de masse volumique  $\mu = 0,8 \text{ g.mL}^{-1}$  et de masse molaire  $M_A = 60 \text{ g.mol}^{-1}$  ;
  - 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 :  
 $[MnO_4^-]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[H^+]_0 = 1,8 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[C_3H_8O]_0 = 0,133 \text{ mol.L}^{-1}$ .
  - 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
$[C_3H_6O] (10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$	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 =  $10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- 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.

- ....

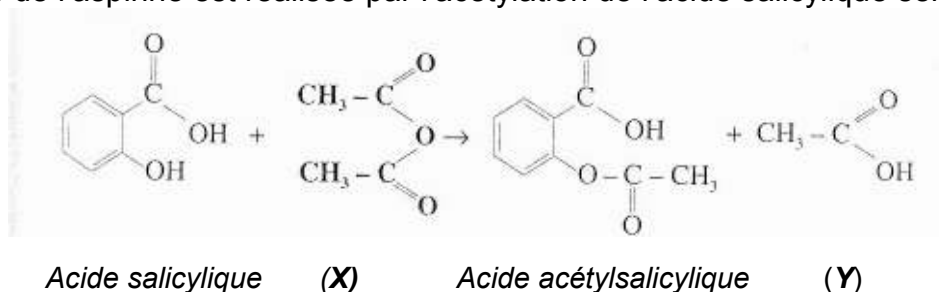
##### \* **Contre-indications**

- 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 :

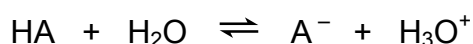


- 1- Donner le nom de chacun des deux composés (X) et (Y).
- 2- Reproduire sur la copie des réponses la formule de l'*acide acétylsalicylique*. Encadrer les deux groupes fonctionnels oxygénés présents et donner le nom de chacun d'eux.
- 3- Déterminer la quantité de matière d'acide salicylique nécessaire 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  $\text{A}^-$  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  $\text{A}^-$ ) 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.