

EPREUVE DE CHIMIE

Durée 4 heures

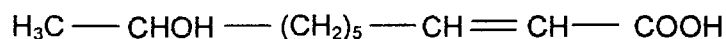
Données : masses atomiques molaires en $g.mol^{-1}$: $M_C = 12$; $M_H = 1$; $M_O = 16$; $M_{Na} = 23$; $M_N = 14$

EXERCICE 1 : (4 points)

La communication, c'est à dire le transfert d'informations chez les insectes se fait principalement par voie chimique grâce à des substances appelées phéromones. On se propose d'étudier deux exemples de phéromones.

I. Première phéromone : acide 9 – hydroxydec – 2 – énoïque.

L'acide 9 – hydroxydec – 2 – énoïque est une phéromone de rassemblement de l'abeille domestique. Sa formule semi – développée est :



1. Cette molécule présente une isomérisation de configuration due à la présence de la double liaison. Représenter les deux isomères correspondant et les nommer.
2. La molécule renferme un carbone asymétrique. Reproduire la formule de la molécule et y indiquer par un astérisque le carbone asymétrique. Justifier la réponse.
3. Représenter un couple d'énantiomères associés à cette molécule.

II. Deuxième phéromone : acétate d'isoamyle.

L'acétate d'isoamyle est une phéromone d'alarme de l'abeille domestique qui commande une attitude agressive de l'abeille qui la reçoit. C'est un ester qu'on peut préparer à partir d'un alcool noté A et de l'acide éthanoïque.

1. Le pourcentage en masse d'oxygène dans un échantillon de l'alcool A est 18,18 %. En déduire la formule brute de A.
2. Donner les formules semi – développées des alcools ayant cette formule brute et dont la chaîne principale contient quatre atomes de carbone.
3. A est un alcool primaire, sa molécule ne contient pas de carbone asymétrique et la chaîne principale de sa molécule contient quatre atomes de carbone. Quel est le nom de A ?
4. Ecrire l'équation – bilan traduisant l'obtention de l'acétate d'isoamyle à partir de A et de l'acide éthanoïque. Quel est le nom officiel de l'acétate d'isoamyle ?
5. Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?
6. A partir de 10,0 g de A et 10,0 g d'acide éthanoïque, on obtient 10,7 g d'acétate d'isoamyle. Calculer le rendement de la réaction.
7. On peut obtenir l'acétate d'isoamyle par une réaction rapide et totale. Ecrire l'équation – bilan de cette réaction et nommer les réactifs utilisés.

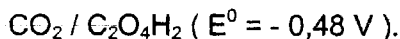
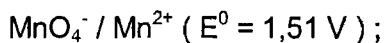
EXERCICE 2 : (6 points)

On étudie la cinétique de la réaction entre les ions permanganate (couleur violette en solution aqueuse) et l'acide éthanedioïque encore appelé acide oxalique de formule $\text{HOOC} - \text{COOH}$ (incolore en solution aqueuse)

Première Partie : Etude qualitative de la réaction.

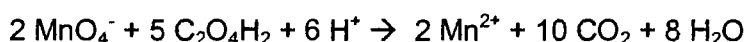
On donne :

- Les deux couples oxydant / réducteur :



- Les masses molaires atomiques en g / mol : C : 12 ; O : 16 ; H : 1

- Que représente E^0 ? Comparer les oxydants des deux couples en justifiant votre réponse.
- Ecrire les deux demi – équations d'oxydoréduction de ces couples.
- Montrer que l'équation – bilan de la réaction spontanée entre les composants de ces deux couples en milieu acide est :



- On mesure $20,0 \text{ cm}^3$ d'une solution aqueuse de permanganate de potassium à $0,20 \text{ mol / L}$, acidifiée à l'aide de l'acide sulfurique, et $20,0 \text{ cm}^3$ d'une solution d'acide oxalique à $0,50 \text{ mol / L}$.

4.1 : Quelle est la masse d'acide oxalique solide qu'il a fallu dissoudre dans 1 L d'eau pour préparer une solution d'acide oxalique dont la concentration molaire est $0,5 \text{ mol / L}$.

4.2 : Indiquer avec précision la démarche expérimentale à suivre pour préparer cette solution d'acide oxalique.

- A la date $t = 0 \text{ s}$, on mélange rapidement les deux solutions.

5.1 : Calculer la concentration molaire $[\text{MnO}_4^-]$ à la date $t_0 = 0 \text{ s}$.

5.2 : Une solution contenant des ions manganèse (II) apparaît incolore. En déduire comment évolue la couleur de la solution au cours de la réaction ?

5.3 : Montrer que tous les ions permanganate vont disparaître à la fin de la réaction.

Deuxième partie : Etude cinétique de la réaction.

La réaction étant lente, on peut suivre son évolution par spectrophotométrie. La spectrophotométrie est une méthode pour suivre l'apparition d'un produit ou la disparition d'un réactif qui absorbe la lumière dans le visible.

- Cette méthode permet d'obtenir les résultats suivants. A est l'absorbance de la solution, grandeur sans unité, proportionnelle à la concentration de l'espèce absorbante.

t (min)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
A	166	160	154	100	50	20	8,0	5,0	3,0
$[\text{MnO}_4^-] (10^{-2} \text{ mol / L })$	10	9,64		6,02	3,01	1,20		0,30	0,18

Quelle est l'espèce (MnO_4^- ou Mn^{2+}) dont l'évolution de la concentration a été suivie par spectrophotométrie ?

Justifier.

2.

2.1 : Recopier et compléter le tableau ci – dessus.

2.2 : Tracer sur un papier millimétré la courbe représentant l'évolution de la concentration en ions permanganate $[\text{MnO}_4^-]$ au cours du temps : $[\text{MnO}_4^-] = f (t)$.

3. On utilise la courbe pour étudier quantitativement la vitesse instantanée de disparition de l'ion permanganate.

3.1 : Définir la vitesse instantanée de disparition de l'ion permanganate à une date quelconque.

3.2 : Déterminer graphiquement les vitesses instantanées de disparition de l'ion permanganate aux dates $t_1 = 1 \text{ min}$, $t_2 = 4 \text{ min}$ et $t_3 = 7 \text{ min}$.

3.3 : Comment varie la vitesse instantanée de disparition de l'ion permanganate au cours de la réaction ?

4.

4.1 : Tracer sur le papier millimétré utilisé à la question 2.2, l'allure de la courbe donnant l'évolution de la concentration d'un réactif au cours du temps dans le cas général.

4.2 : Comment évolue la vitesse instantanée de disparition de ce réactif au cours du temps.

5.

5.1 : Quelle est la différence entre l'évolution de la vitesse instantanée de disparition d'un réactif au cours du temps dans le cas général et celle des ions permanganate dans l'expérience étudiée précédemment ?

5.2 : Quelle est la cause de cette différence d'évolution entre les deux vitesses instantanées de disparition d'un réactif.

EXERCICE 3 : (6 points)

La vitamine C ou acide ascorbique est vendue en pharmacie sous forme de comprimés. On cherche à retrouver dans l'exercice les valeurs de la masse m de vitamine C dans un comprimé et du pK_A du couple acide / base correspondant.

Données du fabricant : masse d'acide ascorbique dans un comprimé : 500 mg.

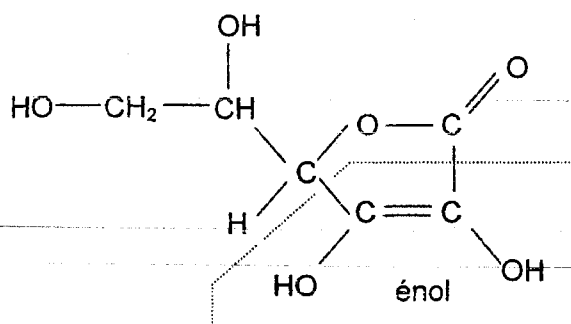
pK_A du couple acide / base correspondant à l'acide ascorbique : 4

Autres données : H_3O^+ / H_2O : $pK_A = 0$ H_2O / OH^- : $pK_A = 14$

Couleur d'une solution contenant du rouge de crésol en fonction du pH :

pH	0	7,2	8,8	14
couleur	Jaune	indéterminée	Rouge	

I. La formule semi-développée de l'acide ascorbique est la suivante :



Les groupes encadrés correspondent à des fonctions énols.

1. Reproduire la formule de la molécule, entourer les autres groupes fonctionnels oxygénés et nommer les fonctions correspondantes

2. Donner la formule brute de l'acide ascorbique et calculer sa masse molaire moléculaire.

II Manipulation :

Le comprimé écrasé est dissout dans un peu d'eau dans un bécher. Le contenu du bécher est transvasé dans une fiole jaugée de volume $V=100$ mL. On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, la solution obtenue est notée S. On prélève un volume $V_a = 10$ mL de la solution S, on le verse dans un bécher et on ajoute 20 mL d'eau distillée. Le dosage pH-métrique par une solution d'hydroxyde de sodium dont la concentration est $c_b = 0,02$ mol/L, donne les résultats représentés par la courbe donnée en annexe.

Questions :

1. Indiquer avec précision la démarche expérimentale à suivre pour préparer 100 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire 0,02 mol / L à partir d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire 0,1 mol / L.
2. Faire un schéma annoté du dispositif de dosage.
3. Qu'est ce que doser une solution d'acide ascorbique par une solution d'hydroxyde de sodium ?
4. L'acide ascorbique est représenté par la formule simplifiée AH.
- 4.1 : Ecrire l'équation bilan de la réaction support du dosage.
- 4.2 : Calculer la constante de la réaction et justifier que cette réaction est appropriée pour le dosage de l'acide ascorbique.
- 5.
- 5.1 : Déduire du graphe les coordonnées du point d'équivalence en précisant la méthode utilisée.
- 5.2 : Déterminer la concentration molaire C_a en acide ascorbique de la solution S.
- 5.3 : En déduire la masse de vitamine C contenue dans un comprimé. Calculer l'erreur relative commise sur la mesure et conclure.
6. En utilisant la courbe déterminer le pK_A du couple acide / base correspondant à l'acide ascorbique et comparer avec la valeur indiquée par le fabricant.
- 7.
- 7.1 : Pourquoi ajoute-t-on de l'eau dans la solution S au moment du dosage ?
- 7.2 : Cela a-t-il une influence sur le volume de soude versé à l'équivalence ? Justifier.
- 7.3 : Représenter sur la feuille donnée en annexe, l'allure de la courbe qu'on aurait obtenue si on avait pas ajouté de l'eau à la solution S.
8. On veut refaire le dosage sans utiliser de pHmètre mais en utilisant le rouge de crésol comme indicateur coloré.
- 8.1 : Justifier le choix du rouge de crésol pour repérer l'équivalence acido – basique.
- 8.2 : Prévoir en vous aidant de la courbe donnée en annexe la concentration C_a de la solution S qu'on aurait trouvée et le pK_A du couple correspondant à l'acide ascorbique.

EXERCICE 4 : (4 points)

La leucine est l'acide α - aminé de formule :

$$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{COOH} \\ & & | & & & & | & & \\ & & \text{CH}_3 & & & & \text{NH}_2 & & \end{array}$$

1.

1.1 : Donner le nom de la leucine en nomenclature officielle. Justifier l'appellation acide α - aminé.

1.2 : Montrer que la molécule est chirale. Donner les représentations de Fischer des énantiomères correspondant à la leucine et les nommer.

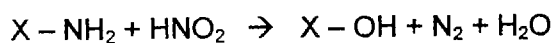
2. La condensation d'une molécule de leucine et d'une molécule de glycine, de formule $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, conduit à un dipeptide. Deux réactions sont possibles.

2.1 : Ecrire les équations de ces deux réactions en donnant les formules semi - développées des deux dipeptides que l'on peut obtenir.

2.2 : On désire obtenir le dipeptide P_1 dans lequel la glycine est l'acide aminé N - terminal.

2.2.1 : Comment doit - on procéder ? Décrire schématiquement les grandes étapes de la synthèse.

2.2.2 : De quelle façon peut - on activer la fonction acide carboxylique ? Quel est l'intérêt de cette activation ?

3. On désire vérifier si le dipeptide P_1 est celui dans lequel la glycine est l'acide aminé N - terminal. Pour cela, on réalise les expériences suivantes :3.1 : On traite P_1 par l'acide nitreux HNO_2 ; sachant que l'acide nitreux réagit sur un groupe amine primaire suivant la réaction :X - NH_2 étant une notation de la molécule P_1

Donner la formule semi - développée du composé noté X - OH.

3.2 : Si on hydrolyse X - OH, on obtient entre autres, de l'acide glycolique $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$.

Donner l'équation de la réaction d'hydrolyse (on rappelle que l'hydrolyse permet la " coupure " de la liaison peptidique entre les atomes de carbone et d'azote).

4. Comment peut - on justifier à partir de ce résultat que P_1 est bien le dipeptide dans lequel la glycine est l'acide aminé N - terminal ?

EXERCICE 4 : (4 points)

La leucine est l'acide α - aminé de formule :

$$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{COOH} \\ & & | & & & & | & & \\ & & \text{CH}_3 & & & & \text{NH}_2 & & \end{array}$$

1.

1.1 : Donner le nom de la leucine en nomenclature officielle. Justifier l'appellation acide α - aminé.

1.2 : Montrer que la molécule est chirale. Donner les représentations de Fischer des énantiomères correspondant à la leucine et les nommer.

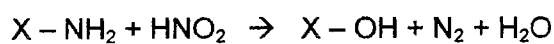
2. La condensation d'une molécule de leucine et d'une molécule de glycine, de formule $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, conduit à un dipeptide. Deux réactions sont possibles.

2.1 : Ecrire les équations de ces deux réactions en donnant les formules semi - développées des deux dipeptides que l'on peut obtenir.

2.2 : On désire obtenir le dipeptide P_1 dans lequel la glycine est l'acide aminé N - terminal.

2.2.1 : Comment doit - on procéder ? Décrire schématiquement les grandes étapes de la synthèse.

2.2.2 : De quelle façon peut - on activer la fonction acide carboxylique ? Quel est l'intérêt de cette activation ?

3. On désire vérifier si le dipeptide P_1 est celui dans lequel la glycine est l'acide aminé N - terminal. Pour cela, on réalise les expériences suivantes :3.1 : On traite P_1 par l'acide nitreux HNO_2 ; sachant que l'acide nitreux réagit sur un groupe amine primaire suivant la réaction :

$\text{X} - \text{NH}_2$ étant une notation de la molécule P_1

Donner la formule semi - développée du composé noté $\text{X} - \text{OH}$.3.2 : Si on hydrolyse $\text{X} - \text{OH}$, on obtient entre autres, de l'acide glycolique $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$.

Donner l'équation de la réaction d'hydrolyse (on rappelle que l'hydrolyse permet la " coupure " de la liaison peptidique entre les atomes de carbone et d'azote).

4. Comment peut - on justifier à partir de ce résultat que P_1 est bien le dipeptide dans lequel la glycine est l'acide aminé N - terminal ?