

**EPREUVE DE CHIMIE****Durée : 04 heures****EXERCICE 1      03 points**

Cet exercice traite de la synthèse d'un médicament : l'acétanilide.

Les acides organiques en milieu anhydre, ou les chlorures et anhydrides d'acide réagissent sur les amines primaires et secondaires pour donner des dérivés cristallisés de point de fusion bien défini. Avec la benzénamine (aniline), de formule  $C_6H_5-NH_2$ , la réaction conduit à l'acétanilide.

Dans un ballon à fond rond de  $500\text{ cm}^3$  muni d'un réfrigérateur à reflux on place  $20,5\text{ g}$  d'aniline puis  $21,5\text{ g}$  d'anhydride éthanoïque (attention : les vapeurs d'anhydride éthanoïque sont irritantes pour le nez et les yeux !) et  $21\text{ g}$  d'acide éthanoïque. Au moyen d'un chauffe ballon, on porte le mélange à douce ébullition pendant  $30\text{ min}$  puis on verse lentement le liquide chaud dans un bécher de  $1\text{ litre}$  contenant  $500\text{ cm}^3$  d'eau froide, en agitant énergiquement. On refroidit ensuite au bain glacé. L'acétanilide cristallise. On l'essore sur un entonnoir de Büchner (ou un entonnoir à plaque de verre fritté). On le lave avec un peu d'eau froide, puis on le sèche dans l'étuve à  $90^\circ\text{C}$ . On pèse le produit sec dans un récipient préalablement taré.

**Données**

- masses molaires des éléments :  $C = 12\text{ g.mol}^{-1}$  ;  $N = 14\text{ g.mol}^{-1}$  ;  $H = 1\text{ g.mol}^{-1}$
- Constantes physiques de l'aniline et de l'acétanilide :

	<b>Aniline</b>	<b>Acétanilide</b>
Point de fusion	$-6,2^\circ\text{C}$	$114^\circ\text{C}$
Point d'ébullition	$184,4^\circ\text{C}$	$395^\circ\text{C}$
Solubilité dans l'eau	$3,4\text{ g dans }100\text{ cm}^3$	$1\text{ g dans }185\text{ cm}^3$

**1.1** Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'aniline avec l'anhydride éthanoïque.

**1.2** Quel est le rôle de l'acide éthanoïque dans cette réaction ?

**1.3** Pourquoi peut-on laver l'acétanilide à l'eau froide ?

**1.4** Calculer les quantités de matière initiales des réactifs. En déduire le réactif limitant.

**1.5** Calculer la masse d'acétanilide obtenue pour un rendement de l'opération de  $85\%$ .

**EPREUVE DE CHIMIE**

**DUREE : 4h**

1.6 L'acétanilide avait été utilisé comme médicament anti-thermique sous le nom d'antifébrine, puis avait été abandonné pour la « phénacétine » (dérivé para éthoxylé de l'acétanilide) présentant moins d'effets nocifs. Aujourd'hui, on utilise le « paracétamol » (para-hydroxyacétanilide) :

Ecrire la formule semi-développée de la phénacétine et celle du paracétamol.

**EXERCICE 2**

**05 points**

On donne les masses molaires des éléments : C = 12 g.mol<sup>-1</sup> ; O = 16 g.mol<sup>-1</sup> ; H = 1 g.mol<sup>-1</sup>.

On dispose, au laboratoire, d'une balance de précision, de la verrerie nécessaire et des produits suivants :

- acide oxalique cristallisé ( C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub> , 2 H<sub>2</sub>O ) ;
- Acide sulfurique concentré ( H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ) ;
- Solution acidifiée de dichromate de potassium ( K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ), notée S<sub>0</sub>, de concentration égale à 16,70 mmol.L<sup>-1</sup>,
- Solution de permanganate de potassium ( KMnO<sub>4</sub> ), de concentration égale à 0,10 mol.L<sup>-1</sup> et d'eau distillée.

On souhaite réaliser une série d'expériences nécessitant :

- Une solution acidifiée de permanganate de potassium notée S<sub>1</sub>, de concentration C<sub>1</sub> = 2,0 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>.
- Une solution d'acide oxalique ( ou acide éthane dioïque ), notée S<sub>2</sub>, de concentration C<sub>2</sub> = 60,0 mmol.L<sup>-1</sup>.

2-1° A l'aide de schémas clairs et annotés, décrire le mode opératoire de la préparation d'un volume V<sub>1</sub> = 500 mL de la solution S<sub>1</sub>.

2-2° A partir de l'acide oxalique cristallisé, on veut préparer un volume V<sub>2</sub> = 100 mL de la solution S<sub>2</sub>.

2-2-1° Calculer la masse d'acide oxalique cristallisé, nécessaire à la préparation du volume V<sub>2</sub> de la solution S<sub>2</sub>.

2-2-2° Décrire succinctement le mode opératoire de la préparation de la solution S<sub>2</sub>.

2-3° A une date t = 0, on mélange 50 mL de la solution S<sub>0</sub> et 50 mL de la solution S<sub>2</sub>.

On maintient la température de ce mélange, constante. Puis on suit son évolution dans le temps en déterminant la concentration des ions chrome III qui se forment [voir à la dernière page de l'épreuve la courbe [Cr<sup>3+</sup>] = f(t) ].

2-3-1° Etablir l'équation bilan de la réaction entre les couples rédox Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> / Cr<sup>3+</sup> et CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

2-3-2° Après avoir défini la vitesse instantanée de formation des ions Cr<sup>3+</sup>, évaluer graphiquement celle-ci à la date t = 0 puis à la date t = 50s.

**EPREUVE DE CHIMIE**

**DUREE : 4h**

2-3-3° Interpréter, qualitativement, les variations de la vitesse de formation des ions  $\text{Cr}^{3+}$  au cours du temps.

2-4° A présent, on étudie l'évolution d'un mélange constitué de 50 mL de la solution  $\text{S}_2$  et de 50 mL de la solution  $\text{S}_1$ . Pour cela on détermine la concentration des ions manganèse formés au cours du temps [ voir la courbe  $[\text{Mn}^{2+}] = f(t)$  à la dernière page de l'épreuve ].

2-4-1° Etablir l'équation bilan de la réaction entre les couples rédox  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$  et  $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

2-4-2° Interpréter, qualitativement, les variations de la vitesse de formation des ions  $\text{Mn}^{2+}$  au cours du temps.

2-4-3° Préciser le phénomène mis en évidence par la courbe  $[\text{Mn}^{2+}] = f(t)$  ?

**EXERCICE 3      O4 points**

On donne les masses atomiques :  $\text{H} = 1 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $\text{N} = 14 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $\text{Cl} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$ .

On dispose des produits et matériels suivants : solution d'ammoniac de concentration  $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  ; chlorure d'ammonium anhydre ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) ; des béchers gradués de 250 mL, des éprouvettes graduées de 25 mL ; des fioles jaugées de 100 mL, 200 mL, 250 mL; des pipettes jaugées de 5 mL, 10 mL, 20 mL et une poire aspirante.

On souhaite préparer deux solutions aqueuses de même concentration  $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , l'une notée  $\text{S}_1$  de chlorure d'ammonium anhydre, et l'autre, notée  $\text{S}_2$ , d'ammoniac.

3-1 Décrire succinctement le mode opératoire pour préparer 200 mL de solution  $\text{S}_1$ . Préciser en particulier la masse de soluté à utiliser.

3-2 Décrire succinctement le mode opératoire pour préparer 200 mL de solution  $\text{S}_2$ . Préciser en particulier le volume de la solution mère à utiliser.

3-3 On mélange un volume  $V_1 = 10 \text{ mL}$  de la solution  $\text{S}_1$  et un volume  $V_2 = 20 \text{ mL}$  de la solution  $\text{S}_2$ . Le pH du mélange est égal à 9,6.

3-3-1 Calculer les concentrations des différentes espèces chimiques présentes dans ce mélange.

3-3-2 Exprimer le rapport des concentrations des espèces chimiques du couple de l'ammoniac en fonction des volumes des solutions mélangées, soit  $\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = f\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$ .

3-4 On admettra, pour la suite, que ce résultat (obtenu à la question 3-3-2) reste valable

tant que  $0,1 < \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} < 10$ .

**EPREUVE DE CHIMIE****DUREE : 4h**

On réalise alors différents mélanges des solutions  $S_1$  et  $S_2$  de volumes respectifs  $V_1$  et  $V_2$  et on mesure les pH de ces mélanges.

On obtient le tableau suivant :

$V_1$ (mL)	20	20	20	20	5	10	15
$V_2$ (mL)	5	10	15	20	20	20	20
pH	8,70	9,00	9,18	9,30	9,90	9,60	9,43
$\log \left( \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \right)$							

3-4-1 Recopier puis compléter le tableau.

3-4-2 En plaçant la valeur pH = 8,5 à l'origine des axes, tracer la courbe

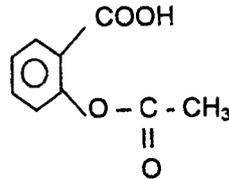
$$\text{pH} = f \left( \log \left( \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \right) \right).$$

3-4-3 A partir de la courbe, déterminer le  $pK_A$  du couple de l'ammoniac.

**EXERCICE 4 04 points**

On se propose de déterminer la masse d'aspirine dans un comprimé « d'aspirine 500 ».

**Données** : Formule développée de l'acide acétylsalicylique ou aspirine :



Couple acide / base	Pka
acide acétique / ion acétate : $CH_3COOH / CH_3COO^-$	4,75
acide acétylsalicylique / ion acétylsalicylate : $HO-C_6H_4COOH / HO-C_6H_4COO^-$	3,1

4-1° Recopier la formule développée de l'aspirine, puis encadrer et nommer les groupements fonctionnels présents dans sa molécule.

4-2° A chaud, les ions hydroxyde réagissent avec l'aspirine suivant l'équation bilan :



4-2-1° Montrer que l'action des ions hydroxyde sur l'aspirine met en jeu deux types de réactions chimiques.

4-2-2° Préciser les caractéristiques de chacune de ces réactions.

4-2-3° Montrer alors que cette équation bilan ne peut pas servir de support au dosage direct exact de l'aspirine.

**EPREUVE DE CHIMIE**

**DUREE : 4h**

4-3° On mélange, à un comprimé « d'aspirine 500 » écrasé, 10,0 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $1,0 \text{ molL}^{-1}$ . Ce mélange est chauffé à reflux pendant longtemps, puis refroidi et introduit dans une fiole jaugée de 200 mL. Avec de l'eau distillée, on complète jusqu'au trait de jauge. On obtient alors une solution notée S.

Une prise d'essai de volume  $V_B = 10,0 \text{ mL}$  de la solution S est dosée par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_A = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ . L'équivalence est obtenue quand on a versé un volume d'acide  $V_A = 10,9 \text{ mL}$ .

4-3-1° Calculer le nombre de mole d'ions hydroxyde initialement mélangé au comprimé d'aspirine broyé.

4-3-2° Calculer le nombre de mole d'ions hydroxyde présent dans la prise d'essai.

4-3-3° En déduire le nombre de mole d'ions hydroxyde qui restait, en excès, dans la solution S, après réaction avec l'aspirine.

4-3-4° Calculer alors le nombre de mole d'ions hydroxyde qui ont réagi avec le comprimé « d'aspirine 500 ».

4-3-5° En déduire la masse d'aspirine dans le comprimé puis conclure.

**EXERCICE 5**      **04 points**

Masses molaires des éléments :

$$C = 12 \text{ g.mol}^{-1} ; O = 16 \text{ g.mol}^{-1} ; H = 1 \text{ g.mol}^{-1} ; Na = 23 \text{ g.mol}^{-1}$$

Les origines du savon remontent probablement à l'époque gauloise à laquelle on fabriquait une pâte à base de cendres et de suif. Vers le VIII<sup>ème</sup> siècle apparaît le savon à base d'huile végétale. A partir du XIII<sup>ème</sup> siècle ce procédé se développe peu à peu à Marseille. Après une période de crise au moment de la révolution, l'industrie du savon retrouve un nouvel essor avec l'exploitation, dès 1808, du procédé Leblanc pour la fabrication de la soude. En 1823, les travaux de Chevreuil sur les corps gras donnent la première théorie exacte de la saponification : la formation du glycérol parallèlement à celle du savon ; ils ouvrent à l'industrie de larges perspectives. Grâce à l'utilisation de nouvelles huiles, la production du savon progresse en qualité et en quantité : 120.000 t à Marseille en 1900.

[extrait : chimie TS, collection Galiléo, 1995 Edition Bordas]

5-1 Questions relatives au texte.

5.1.1 Donner un titre au texte.

5.1.2 A quelles familles appartiennent les composés suivants cités dans le texte :

a) savons

b) corps gras

c) glycérol.

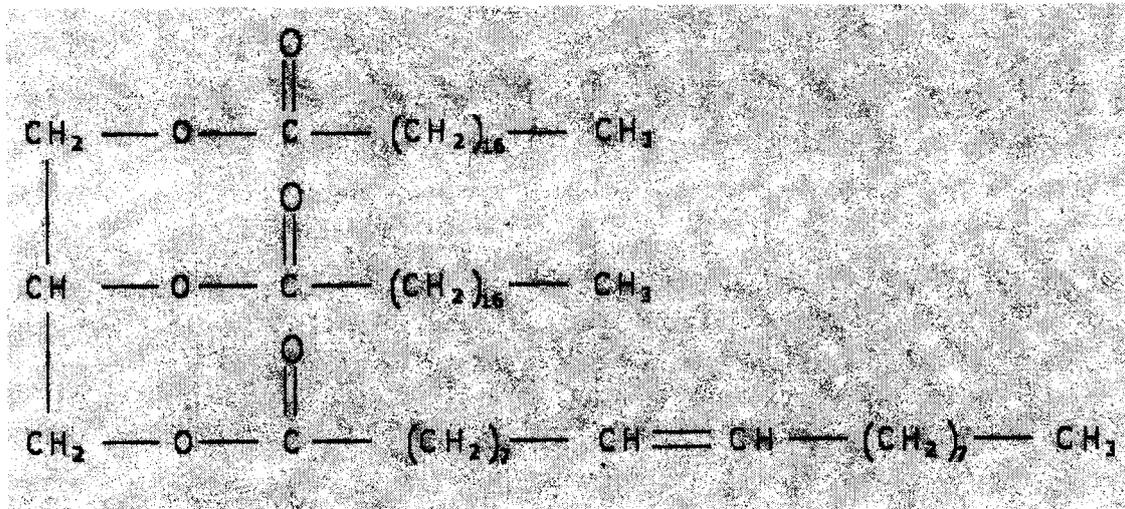
5.1.3 Quelle est la théorie exacte de la saponification d'après le texte ?

5.1.4 Le savon fabriqué à l'époque gauloise avait-il une nature très différente du savon actuel ?

## EPREUVE DE CHIMIE

DUREE : 4h

5.2 On réalise la saponification par la soude d'une huile végétale constituée du composé Z-diastéréo-oléate de glycéryle, de formule semi-développée suivante :



Ce composé est noté A.

5.2.1 Ecrire l'équation bilan de la saponification du composé A . Préciser les caractères de cette réaction.

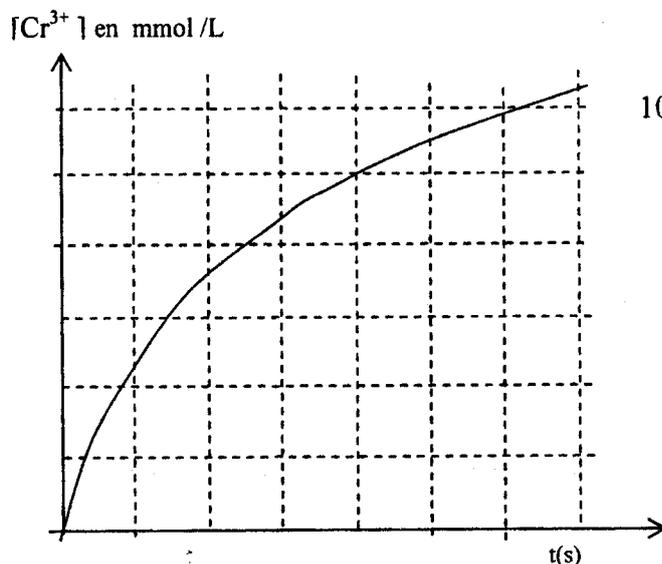
5.2.2 Parmi les produits de la réaction, un composé présente l'isomérisie Z-E ; représenter l'isomère Z. Donner le nom du produit formé non ionique.

5.2.3 Quelle quantité de glycérol obtient-on en saponifiant 100 kg du composé A si le rendement de la réaction est estimé à 0,80 ?

Masse molaire du composé :  $M(A) = 888 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Courbes relatives à l'exercice 2

Courbe (1) : courbe  $[\text{Cr}^{3+}] = f(t)$



Echelle : 1div  $\leftrightarrow$  25 s ; 1div  $\leftrightarrow$  2,5. mmol/L

Courbe (2) : courbe  $[\text{Mn}^{2+}] = f(t)$

