

## EPREUVE DE CHIMIE

## EXERCICE 1 :

**Donnée :** masse molaire de l'aspirine :  $M = 180 \text{ g.mol}^{-1}$ .

L'étiquette d'un médicament comprenant de l'aspirine (ou acide acétylsalicylique) indique la composition suivante : «Acide acétylsalicylique : 350 mg ; Excipient : amidon de maïs, poudre de cellulose granulée qsp (quantité suffisante pour) un comprimé de 500 mg ».

On se propose de déterminer, par un dosage indirect, la quantité d'aspirine contenue dans ce comprimé de 500 mg et de comparer avec les indications de l'étiquette du médicament.

On dispose d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_B = 1,0 \text{ mol. L}^{-1}$  et d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_A = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ .

**1-1)** Dans un erlenmeyer propre et sec, on introduit 10,0 mL de la solution d'hydroxyde de sodium et un comprimé de 500 mg. On ajoute 15 mL d'eau puis en agitant on chauffe le tout jusqu'en fin de réaction. On obtient alors une solution  $S_0$ .

L'équation-bilan de la réaction s'écrit :



Montrer que si la quantité d'aspirine contenue dans le comprimé est celle indiquée sur l'étiquette, les ions hydroxyde sont en excès.

**1-2)** Pour doser les ions hydroxyde en excès, on verse la solution  $S_0$  dans une fiole jaugée de 100 mL et on ajuste au trait de jauge avec de l'eau distillée, pour obtenir alors une solution S. On prélève 10,0 mL de la solution S à l'aide d'une pipette jaugée et on dose avec la solution d'acide chlorhydrique. Pour obtenir l'équivalence, on a versé 12,0 mL de la solution d'acide.

**1-2-1)** Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage.

**1-2-2)** Calculer la quantité de matière d'ions hydroxyde présents dans la solution  $S_0$ .

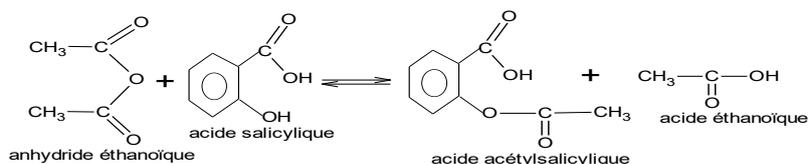
**1-2-3)** En déduire la quantité de matière, puis la masse d'aspirine que contient un comprimé de 500 mg.

**1-2-4)** Votre résultat est-il en accord avec l'indication de l'étiquette ?

## EXERCICE 2 :

L'aspirine contient une molécule facile à fabriquer au laboratoire : l'acide acétylsalicylique, c'est la substance active de nombreux médicaments aux propriétés analgésiques, antipyrétiques et anti-inflammatoires. Il est aussi utilisé comme antiagrégant plaquettaire. C'est un anti-inflammatoire non stéroïdien.

On prépare l'acide acétylsalicylique en faisant réagir l'acide salicylique et l'anhydride éthanóique : on introduit dans un erlenmeyer



de 250 mL, 5,0 g d'acide salicylique et 7,0 mL d'anhydride éthanóique.

On ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, on agite puis on chauffe le mélange au bain-marie pendant environ quinze minutes.

Le mélange est refroidi dans l'eau glacée et on ajoute, tout en agitant énergiquement, 100 mL d'eau. Pour finir, l'aspirine est filtrée et purifiée.

Données	Densité de l'anhydride éthanóïque : $d = 1,082$ Masses molaires : $M$ (acide salicylique) = 138 g / mol $M$ (anhydride éthanóïque) = 102 g / mol $M$ (acide acétylsalicylique) = 180 g / mol
---------	---

- 2.1.** Aurait-on pu utiliser l'acide éthanóïque à la place de l'anhydride éthanóïque ? Si oui, quels inconvénients aurait eu cette méthode ?
- 2.2.** Que se passe-t-il quand on ajoute de l'eau au mélange réactionnel contenant un excès d'anhydride éthanóïque ? Ecrire l'équation de la réaction.
- 2.3.** Au cours de cette expérience, on a obtenu 4,5 g d'aspirine.
- 2.3.1.** Calculer les quantités de matières (mol) des réactifs.
- 2.3.2.** Calculer la masse d'aspirine que l'on aurait dû obtenir si le rendement avait été de 100 %.
- 2.3.3.** Quel est le rendement de cette réaction ?

**EXERCICE 3 :**

L'acide benzoïque est un acide organique que l'on trouve naturellement dans certaines plantes. L'acide benzoïque ( $C_6H_5-CO_2H$ ) est essentiellement utilisé comme conservateur et comme additif alimentaire, et empêche la croissance de la levure et de certaines bactéries. La constante d'acidité de son couple acide / base vaut :  $k_a = 6,6 \cdot 10^{-5}$ .

**3-1).** A 10 mL de la solution  $S_A$  d'acide benzoïque, on ajoute progressivement une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $C_B = 0,025$  mol/L.

Les résultats obtenus ont permis de tracer la courbe pH en fonction du volume  $v_B$  (mL) d'hydroxyde de sodium versé.

**3-1-1).** Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

**3-1-2).** Quelle est la valeur du volume d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence ? (Indiquer la méthode utilisée. La courbe n'est pas à rendre).

**3-1-3).** En déduire la concentration molaire  $C_A$  de la solution  $S_A$  d'acide benzoïque.

**3-1-4).** Déterminer graphiquement le pH de la solution  $S_A$ . Montrer que l'acide benzoïque est un acide faible.

**3-1-5).** Déterminer graphiquement le  $pK_a$  du couple acide benzoïque/ion benzoate et en déduire la valeur de sa constante d'acidité  $k_a$ .

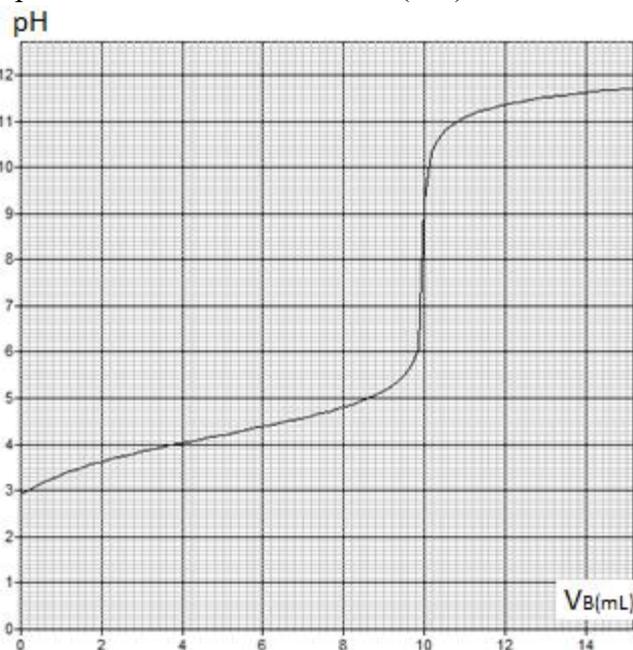
**3-2).** On dispose d'une solution  $S_A$  d'acide benzoïque de concentration  $C_A = 2,5 \cdot 10^{-2}$  mol/L. Le pH de la solution  $S_A$  est égal à 2,9.

On prélève 10 mL de la solution  $S_A$  que l'on place dans une fiole jaugée de 1 L. On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. La mesure du pH de la solution  $S$  obtenue donne 3,9.

Déterminer le coefficient d'ionisation " $\alpha$ " de l'acide benzoïque dans  $S$  et conclure.

**3-3).** Calculer le pH d'une solution tampon qui contient 0,01 mol d'acide benzoïque de constante d'acidité  $k_a = 6,6 \cdot 10^{-5}$  et  $10^{-2}$  mol de benzoate de sodium.

**3-4).** Quelles sont les caractéristiques d'une solution tampon ?



**EXERCICE 4 :**

L'eau oxygénée commerciale est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène utilisée comme désinfectant pour les plaies, pour l'entretien des lentilles de contact ou comme agent de blanchiment. Le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  intervient dans deux couples oxydant-réducteur. Les potentiels standards de ces deux couples redox valent :

$$E^\circ(H_2O_2/H_2O) = 1,77 \text{ V} \text{ et } E^\circ(O_2/H_2O_2) = 0,68 \text{ V}.$$

On réalise en présence d'ions fer II, ( $Fe^{2+}$ ), la décomposition du peroxyde d'hydrogène. L'expérience est réalisée dans un ballon maintenu à température constante. On considère que le volume V de la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène reste constant. A un instant  $t = 0$  pris comme origine des dates, on utilise  $V = 1 \text{ L}$  de solution de peroxyde d'hydrogène de concentration molaire volumique  $C_0$ . La mesure du volume de dioxygène dégagé a permis de déterminer la concentration molaire volumique C en eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène). Cette concentration varie en fonction du temps dans l'intervalle  $[0 ; 6 \text{ h}]$  selon la loi suivante :  $C = C_0 e^{-\alpha t}$  avec  $\alpha = \text{constante}$ .

Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

t(h)	1	2	3	4	5	6
C( $10^{-2}$ mol/L)	3,1	2,0	1,2	0,8	0,5	0,3
- nC						

- 4-1). Ecrire l'équation- bilan de la réaction naturelle entre les deux couples.
- 4-2). Recopier puis compléter le tableau ci-dessus. Tracer la courbe  $- n C = f(t)$  dans l'intervalle de temps  $[0 ; 6 \text{ h}]$ .
- 4-3). Etablir l'équation de la courbe  $- n C = f(t)$ .
- 4-4). Etablir l'équation qui donne  $- n C$  en fonction des constantes  $\alpha$ ,  $C_0$  et du temps t.
- 4-5). En utilisant les équations établies aux questions (4-3) et (4-4), déterminer la constante  $\alpha$  (en précisant son unité) et la valeur de  $C_0$ .
- 4-6). Etablir l'expression de la vitesse instantanée de disparition du peroxyde d'hydrogène en fonction du temps dans l'intervalle  $[0 ; 6 \text{ h}]$ . Calculer cette vitesse, en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ , à la date  $t = 4 \text{ h}$ .
- 4-7). Déterminer le temps de demi-réaction sachant que la réaction est totale.

**EXERCICE 5 :**

Données : masses molaires atomiques ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) :  $M(C) = 12$ ,  $M(H) = 1$ ,  $M(N) = 14$ ,  $M(O) = 16$ .

*Les acides aminés sont le fondement de tous les processus vitaux, car ils sont absolument indispensables à l'intégralité des processus métaboliques. Leur tâche principale consiste à assurer le transport optimal ainsi que le stockage optimisé de toutes les substances nutritives (c'est-à-dire de l'eau, des lipides, des glucides, des protéines, des minéraux et des vitamines).*

L'analyse d'un composé B a révélé qu'il n'est constitué que de carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote, dans les proportions massiques : C : 40,45 ; N : 15,73 ; H : 7,86.

- 5-1). Sachant que la molécule du composé B ne renferme qu'un atome d'azote, déterminer sa formule brute. Ecrire les formules semi-développées possibles.
- 5-2). Le composé est en fait un acide  $\alpha$ -aminé, écrire sa formule semi-développée et donner son nom dans la nomenclature officielle.
- 5-3). La molécule du composé B est-elle chirale ? Justifier.
- 5-4). Qu'appelle-t-on énantiomères ? Donner une représentation de Fischer de chacun des énantiomères de B et le nommer.

**5-5).** Dans la solution aqueuse de l'acide  $\alpha$  -aminé B, quel ion ( $B^\pm$ ) particulier trouve-t-on ? Donner les deux couples acide-base ( $B^\pm/B^-$  et  $B^+/B^\pm$ ) auxquels participe cet ion et écrire les demi-équations protoniques correspondantes.

**5-6).** Montrer qu'il existe une valeur du pH, notée  $pH_i$  pour laquelle la solution est isoélectrique (c'est-à-dire qu'elle contient autant de moles d'ions  $B^+$  que de moles d'ions  $B^-$ ). Calculer cette valeur  $pH_i$ . On donne  $pK_a(B^+/B^\pm) = 2,34$  et  $pK_a(B^\pm/B^-) = 9,69$ .

**5-7).** Préciser l'espèce majoritaire dans la solution aqueuse de B lorsque son pH prend les valeurs suivantes : 1,8 ; 10,7 et 8,3. Justifier sans calcul.

**5-8).** On effectue la décarboxylation de B, il se forme un autre composé organique A.

**5-8-1).** Ecrire l'équation bilan de la réaction.

**5-8-2).** Préciser la fonction chimique et le nom du composé organique A.

**5-9).** On dissout le composé organique A dans l'eau :

Ecrire l'équation traduisant l'action de l'eau sur A. Préciser les couples acide-base en présence.

**5-10)** Le composé B porte également le nom d'alanine.

On donne la formule de la glycine :  $H-CH(NH_2)-CO_2H$ . On veut faire la synthèse du dipeptide noté Ala-Gly

**5-10-1).** Ecrire l'équation de cette réaction de synthèse. Encadrer la liaison peptidique.

**5-10-2).** Quelles sont les fonctions que l'on doit activer ou bloquer pour y parvenir ?

FIN