

CONCOURS D'ENTREE
A L'ECOLE MILITAIRE DE SANTE

SESSION 2020
DUREE : 04 HEURES

EPREUVE DE CHIMIE

EXERCICE 1 :

Données : Masses atomiques molaires g /mol : H = 1 ; C = 12 ; O = 16.

Très odorants, les esters sont responsables de l'arôme des fruits et sont donc très utilisés dans l'industrie agroalimentaire et en parfumerie.

1.1. On souhaite préparer un ester par une réaction entre l'acide éthanoïque et le pentan-1-ol.

1.1.1. Ecrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation-bilan de la réaction.

1.1.2. Nommer l'ester obtenu.

1.1.3. Citer deux caractéristiques principales de cette réaction.

1.2. Mode opératoire

Première étape : On introduit dans un ballon $V_1 = 22 \text{ mL}$ de pentan-1-ol et V_2 d'acide éthanoïque.

On ajoute **1 mL** d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce. On chauffe ce mélange à reflux pendant environ 30 min.

Deuxième étape : Après refroidissement, on verse le contenu du ballon dans une ampoule à décanter contenant **50 mL** d'eau glacée tout en retenant les grains de pierre ponce.

Après agitation et décantation, on obtient deux couches non miscibles dont l'une contient l'ester.

Après séparation et traitement de la couche convenable on obtient **17,6 g** d'ester.

Données :

Composé	Masse molaire (g/mol)	Masse volumique à 20°C en g/mL	Solubilité dans l'eau
Acide éthanoïque	60	1,05	totale
Pentan-1-ol	88	0,81	faible
Ester synthétisé	130	0,87	faible

1.2.1. Quelle est l'utilité du chauffage à reflux ?

1.2.2. Préciser les rôles de l'acide sulfurique concentré et de la pierre ponce.

1.2.3. Etablir, en fonction des données, l'expression littérale du volume V_2 d'acide éthanoïque à utiliser pour que le mélange d'acide et d'alcool soit équimolaire.

Dans ce cas, calculer la valeur du volume V_2 .

1.2.4. Définir puis calculer le rendement de cette synthèse.

1.3. Evolution de la réaction

1.3.1. Tracer sur la copie l'allure de la courbe représentant les variations de la quantité de matière d'ester formé en fonction du temps.

1.3.2. Indiquer les modifications éventuelles de cette courbe dans les cas suivants :

(1) en réalisant l'expérience à température plus élevée

(2) en n'introduisant pas d'acide sulfurique dans le ballon.

1.3.3. On souhaite préparer cet ester avec un meilleur rendement. Donner le nom et la formule semi-développée du réactif que l'on peut utiliser à la place de l'acide éthanoïque.

1.3.4. Ecrire l'équation bilan de la réaction correspondante.

1.3.5. Rappeler les caractéristiques de cette réaction.

EXERCICE 2 :

L'eau oxygénée est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .

L'eau oxygénée est un produit d'usage courant. Il présente de nombreux avantages et s'utilise au quotidien, pour la maison mais aussi pour l'esthétique. L'eau oxygénée a des vertus stérilisantes et désinfectantes.

2.1. L'eau oxygénée se décompose lentement suivant la réaction : $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Une eau oxygénée à n volumes peut dégager n litres de dioxygène par litre de solution (volume gazeux mesuré sous la pression **P = 101,3 kPa** et à la température **T = 273,15 K**).

Calculer la concentration, en mol/L, d'une eau oxygénée à **10 volumes**.

2.2. La décomposition d'une solution de H_2O_2 est suivie en prélevant rapidement des échantillons de même volume v_p à des instants déterminés, et en dosant rapidement la quantité de H_2O_2 restant au moyen d'une solution de permanganate de potassium de concentration c_{ox} , en milieu acide.

Couples redox mis en jeu sont : $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$.

2.2.1. Ecrire l'équation de la réaction entre eau oxygénée et les ions permanganate.

2.2.2. Comment repère-t-on pratiquement l'équivalence des réactifs au cours du dosage ?

2.2.3. Etablir la relation entre la concentration **c** de la solution d'eau oxygénée, le volume prélevé v_p , c_{ox} , et le volume v_{ox} de la solution de permanganate nécessaire pour obtenir l'équivalence.

2.3. Les différents volumes v_{ox} de permanganate de potassium, nécessaires pour doser les prélèvements effectués aux différentes dates, sont notés dans le tableau suivant :

t (min)	0	5	10	20	40
v_{ox} (mL)	30,7	24,7	19,9	13,1	5,5

On montre que l'évolution de la concentration **C** en fonction du temps **t** suit la loi exponentielle la concentration $c = c_0 e^{-kt}$. Où **k** est une constante (constante de vitesse) et la concentration c_0 est la valeur de la concentration à **t = 0**.

2.3.1. Calculer la valeur de la constante **k** ; (on précisera l'unité).

2.3.2. Partant d'une eau oxygénée à 10 volumes, après combien de temps obtiendra-t-on une eau oxygénée à **5 volumes** ?

2.3.3. Calculer la vitesse initiale de décomposition de cette eau oxygénée (préciser l'unité).

On donne : la constante des gaz parfaits **R = 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹**.

EXERCICE 3 :

Données : masse volumique de l'aniline : **$\rho_1 = 1,02 \text{ kg.L}^{-1}$** .

Masses molaires atomiques (g/mol) : **M(H) = 1 ; M(C) = 12 ; M(O) = 16 ; M(N) = 14**.

Les acides carboxyliques présentent une grande importance industrielle. Pour certains leurs sels de sodium ou de potassium constituent les savons courants. Par contre d'autres sont employés en parfumerie, en pharmacie...

3.1. On note A l'acide 2,3-diméthylbutanoïque. Ecrire la formule développée de cet acide A.

3.2. Par décarboxylation de l'acide A en présence d'alumine, on obtient un composé organique B qui donne une réaction de précipitation avec la DNPH mais ne réduit pas le réactif de Schiff. Préciser la nature (la fonction chimique), la formule semi-développée et le nom du composé organique B.

3.3. On fait réagir sur l'acide A du pentachlorure de phosphore. On obtient, entre autres, un composé organique D.

3.3.1. Ecrire la formule semi-développée du composé D en mettant en exergue son groupement fonctionnel ; préciser la fonction chimique et le nom du composé D.

3.3.2. Ecrire l'équation de la réaction chimique produisant le composé D.

3.4. On fait agir du méthanol sur le composé D. On obtient entre autres, un composé organique E.

3.4.1. Ecrire l'équation de cette réaction chimique.

3.4.2. Préciser la fonction chimique et le nom du composé organique E.

3.4.3. Comparer les réactions du méthanol et des composés A et D.

3.5. On chauffe un mélange équimolaire de l'acide A et de l'oxyde de phosphore P_4O_{10} .

Ecrire la formule semi-développée et nommer le composé organique F obtenu.

3.6. Au cours d'une expérience, on introduit dans un ballon sec, un volume **$V_1 = 10 \text{ mL}$** d'aniline pure ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) dans un solvant approprié et on ajoute une masse **$m_2 = 10,7 \text{ g}$** du composé F. On chauffe à reflux

pendant quelques minutes. Après refroidissement, on verse dans l'eau froide. Des cristaux apparaissent progressivement. Après filtration, lavage et séchage, le produit organique azoté obtenu, noté G, a une masse de **5,73 g**.

3.6.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de synthèse du produit organique G (on considère que le second produit obtenu en même temps que G ne réagit pas avec l'aniline dans les conditions de l'expérience). Nommer ce produit G.

3.6.2. Calculer les quantités de matières de réactifs utilisées. Préciser le réactif limitant.

3.6.3. Calculer le rendement de la synthèse du composé organique G.

EXERCICE 4 :

L'acide sulfurique, appelé jadis huile de vitriol ou vitriol fumant, est un composé chimique de formule H_2SO_4 . L'acide sulfurique est un produit industriel de première importance, qui trouve de très nombreuses applications, notamment dans les batteries au plomb pour les voitures et autres véhicules, le traitement des minerais, la fabrication des engrais, le raffinage du pétrole, le traitement des eaux usées et les synthèses chimiques.

On supposera que l'acide sulfurique est un diacide fort de masse volumique $\rho = 1,83 \text{ g.cm}^{-3}$.

On dispose d'une solution commerciale d'acide sulfurique titrant 28 % en masse. Masse molaire de l'acide sulfurique, $M = 98 \text{ g.mol}^{-1}$.

4.1. Calculer le volume de la solution commerciale à utiliser pour obtenir **1,0 L** d'une solution S d'acide sulfurique de concentration $C_a = 5,0.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

4.2. Calculer la valeur du pH de la solution S ainsi préparée.

4.3. A 25°C , on ajoute **25 mL** d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 2,0.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à **20 mL** de la solution S d'acide sulfurique préparée.

Le mélange obtenu est-il acide, neutre ou basique ? Justifier.

4.4. Calculer les concentrations molaires volumiques des espèces chimiques présentes dans le mélange obtenu. Puis vérifier que ce mélange est électriquement neutre.

EXERCICE 5 :

Les acides aminés sont des composés organiques, et en tant qu'«éléments constitutifs de l'organisme», ils sont essentiels pour tous les processus métaboliques résultant des propres protéines de l'organisme.

La tâche la plus importante des acides aminés est le transport de nutriments ainsi que l'optimisation de leur stockage. Selon l'âge et la condition physique, l'organisme a besoin d'acides aminés en quantités variables afin de rester en bonne santé et en forme.

Un dipeptide est un composé organique dont la molécule est constituée de deux résidus d'acide aminé liés par une liaison peptidique.

On désire synthétiser le dipeptide P_1 , de formule :

$$\begin{array}{ccccccc} H_2N & - & CH & - & CO & - & NH - CH_2 - COOH \\ & & | & & & & \\ & & CH_3 & & & & \end{array}$$

5.1. Ecrire les formules semi-développées des acides α -aminés à utiliser pour cette synthèse et donner leurs noms dans la nomenclature systématique.

5.2. Décrire le principe de la synthèse de ce dipeptide, si l'on désire obtenir sans ambiguïté celui-ci, à l'exclusion de tout autre.

5.3. Ecrire la formule semi-développée du dipeptide P_2 , isomère de constitution de P_1 .

5.4. Montrer que seul un des acides α -aminés, noté A, a une molécule chirale.

5.5. Donner la représentation de Fischer des deux énantiomères de cet acide α -aminé A et les nommer.

5.6. En solution aqueuse l'acide α -aminé A donne trois formes ionisées dont un ion dipolaire, appelé zwitterion.

5.6.1. Ecrire les équations de deux réactions du zwitterion avec l'eau en mettant en évidence les couples acido-basiques de pK_A 2,3 et 9,7.

5.6.2. Après avoir attribué à chacun des couples le pK_A qui lui correspond, justification à l'appui, indiquer sur une échelle des pH les domaines de prédominance de chaque forme ionisée.

5.7. Par chauffage on effectue une décarboxylation de l'autre acide α -aminé, noté B,. Le composé organique azoté obtenu est noté E.

Ecrire l'équation-bilan de la réaction de décarboxylation de B. Nommer le composé organique E.

FIN DE SUJET.