

## EPREUVE DE CHIMIE

### EXERCICE 1 :

Données :

Nom	Méthanol	Huile de colza	Linoléate de méthyle	Glycérol
Densité	0,79	0,82	0,90	1,25
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	M <sub>2</sub> = 32	M <sub>1</sub> = 878	M <sub>3</sub> = 294	M <sub>4</sub> = 92

Les biocarburants sont destinés à être incorporés aux autres carburants. On trouve parmi ceux-ci les esters méthyliques d'huiles végétales : on les synthétise à partir d'huile de colza ou de tournesol et de méthanol.

On se propose d'étudier ici une synthèse du linoléate de méthyle telle qu'elle est effectuée dans un laboratoire.

Réactifs :

- Huile de colza, de masse  $m_1 = 293$  g, que l'on considérera exclusivement constituée de trilinoléate de glycéryle.
- Méthanol anhydre, de masse  $m_2 = 80$  g.
- un catalyseur.

Le mélange réactionnel est introduit dans un ballon, muni d'un agitateur magnétique et chauffé à reflux à 80°C pendant une heure. Par décantation on recueille l'ester formé. Enfin ce dernier est purifié par distillation.

**1-1).** Le linoléate de méthyle peut être obtenu par une autre réaction entre l'acide oléique, de formule  $C_{17}H_{31}COOH$  et le méthanol de formule  $CH_3OH$ .

**1-1-1).** Ecrire la formule semi-développée du linoléate de méthyle en faisant clairement apparaître le groupe fonctionnel ester.

**1-1-2).** Ecrire l'équation de la réaction entre l'acide oléique et le méthanol.

**1-2).** La réaction proposée par le protocole du laboratoire correspondant au bilan stœchiométrique est :

<i>trilinoléate de glycéryle</i>	<i>+ méthanol</i>	<i>→ linoléate de méthyle</i>	<i>+ glycérol</i>
1 mole	3 moles	3 moles	1 mole

**1-2-1).** Calculer, dans les conditions stœchiométriques, la masse  $m_2$  de méthanol qu'il faut faire réagir avec la masse  $m_1$  d'huile de colza. En déduire le réactif en excès.

**1-2-2).** Calculer la masse théorique maximale  $m_3$  de linoléate de méthyle que l'on peut récupérer si l'on considère que la réaction est totale.

**1-2-3).** Quelles sont les espèces présentes dans le milieu réactionnel à la fin de la réaction ?

**1-2-4).** Sachant que le rendement de la réaction est de l'ordre de 70 %, calculer le volume d'ester obtenu.

### EXERCICE 2 :

La leucine est un acide aminé essentiel à l'organisme, le corps ne peut donc pas la synthétiser par lui-même.

La leucine a tendance à s'altérer au cours du vieillissement et est impliquée dans la diminution de la masse musculaire chez la personne âgée. Elle est utilisée sous forme d'additif alimentaire pour son goût sucré.

La Leucine (Leu) est un acide  $\alpha$ -aminé de formule :

$$\begin{array}{ccccccc} CH_3 & -CH- & CH_2- & CH- & C- & OH \\ & | & & | & || & \\ & CH_3 & & NH_2 & O & \end{array}$$

**2-1).** Montrer que la molécule de Leucine est chirale. Donner la représentation de Fischer des deux énantiomères de la Leucine et les nommer.

**2-2).** En solution aqueuse la Leucine donne trois formes ionisées dont un ion dipolaire, appelé zwitterion.

**2-2-1).** Ecrire les équations des deux réactions du zwitterion sur l'eau en mettant en évidence les couples acido-basiques de  $pK_A$  2,4 et 9,6.

**2-2-2).** 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.

**2-2-3).** On désire synthétiser le dipeptide  $CH_3-CH(CH_3)-CH(COOH)-NH-C(=O)-CH(NH_2)-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$  par condensation

de la Leucine avec un autre acide  $\alpha$ -aminé.

**2-2-3-1).** Ecrire l'équation-bilan de la réaction de condensation.

**2-2-3-2).** Donner le nom systématique de l'autre acide  $\alpha$ -aminé.

**EXERCICE 3 :**

On étudie l'évolution dans le temps de la transformation, en solution aqueuse, des ions iodure  $I^-$  en diiode  $I_2$  par l'action d'un réactif approprié. La réaction peut être représentée par l'équation :  $X^{2+} + 2I^- \rightarrow X + I_2$ .

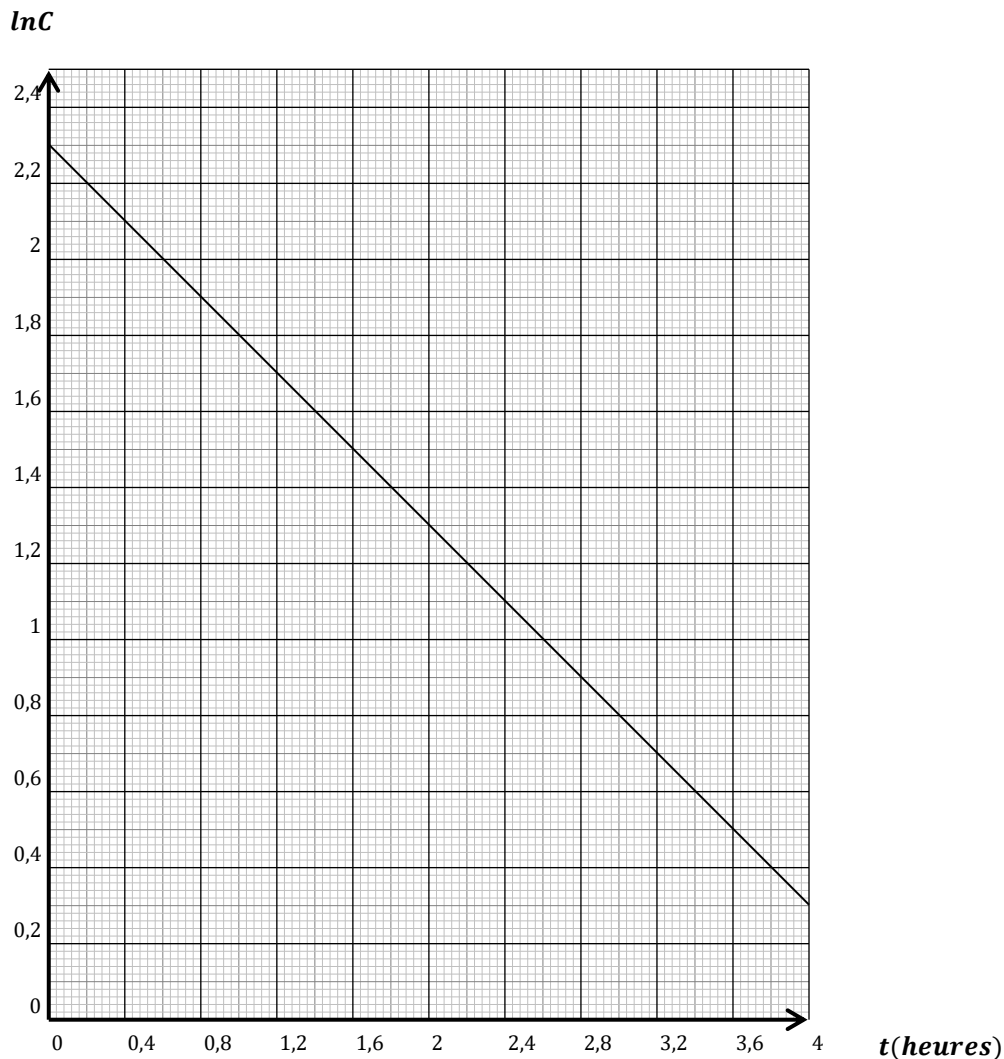
Cette réaction est lente mais totale.

Pour étudier la cinétique de la réaction on mélange les deux réactifs dans les proportions stœchiométriques à la date  $t = 0$ . Un dispositif approprié permet de déterminer, au fur et à mesure, la concentration molaire volumique des ions iodure et de modéliser la loi de variation de cette concentration en fonction du temps.

**3-1).** Montrer que cette transformation correspond à une réaction d'oxydoréduction et préciser les couples oxydant-réducteur mis en jeu.

**3-2).** Pendant les 210 premières minutes, la concentration molaire volumique de l'iodure  $[I^-] = C$  varie en fonction du temps suivant la loi :  $C = C_0 e^{-kt}$ , avec  $C$  en  $\text{mmol.L}^{-1}$  et  $t$  en heure.

La courbe  $\ln C = f(t)$ , dans l'intervalle considéré, est donnée ci-dessous :



**3-2-1).** Déterminer, à l'aide du graphe l'équation de la courbe obtenue.

**3-2-2).** Déterminer les valeurs de  $k$  et  $C_0$ .

**3-3).** Définir la vitesse instantanée  $v$  de disparition de l'ion iodure.

**3-4).** Etablir l'expression de la vitesse  $v$  de disparition de l'iodure en fonction du temps dans l'intervalle  $[0 ; 210 \text{ min}]$ .

**3-5).** Quelle est la valeur de  $v$  à la date  $t = 120 \text{ min}$ ? En déduire la vitesse de formation du diiode à cette même date.

**3-6).** Définir le temps de demi-réaction.

**3-7).** Déterminer le temps de demi-réaction (on proposera deux méthodes différentes).

**3-8).** Montrer, à partir de l'expression précédente, que la vitesse de disparition de l'iodure est une fonction décroissante du temps durant cette expérience. Pourquoi en est-il ainsi ?

**EXERCICE 4 :**

Les médicaments sont le plus souvent des acides ou des bases faibles. La concentration de la forme non ionique dépend du  $pK_a$  du médicament et du pH du milieu dans lequel il se trouve. Un acide faible se trouvera essentiellement sous forme non ionisée en milieu acide et son absorption sera favorisée dans l'estomac. A l'inverse une base faible, très fortement ionisée en milieu acide, ne sera pas absorbée au niveau de l'estomac mais sera absorbée au niveau intestinal où le pH est plus élevé.

On veut réaliser le dosage pH-métrique d'une solution d'une monobase inconnue par une solution d'un monoacide fort.

**4-1).** Avant le démarrage du dosage, la mesure du pH d'un échantillon de cette solution basique donne 10,6.

**4-1-1).** Peut-on connaître la concentration inconnue  $C$  de la base avec la valeur du pH ? Justifier votre réponse.

**4-1-2).** Faire un schéma annoté du dispositif expérimental du dosage.

**4-2).** On procède alors au dosage d'un volume  $V = 10 \text{ mL}$  de la base considérée. La solution titrante est une solution d'acide chlorhydrique, de concentration molaire  $C' = 10^{-2} \text{ mol/L}$ .

Les variations du pH du mélange réactionnel en fonction du volume  $V'$  de la solution ajoutée sont données dans le tableau ci-dessous.

$V' \text{ (mL)}$	0	2	4	6	8	9	10	10,5	11	11,8	12,3	13	14	15	16	18
pH	10,6	9,9	9,5	9,1	8,7	8,3	7	3,6	3,3	3,1	3,0	2,9	2,8	2,7	2,6	2,5

**4-2-1).** Tracer soigneusement la courbe  $\text{pH} = f(V')$

**4-2-2).** Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence acido-basique tout en précisant sur le graphe la méthode utilisée. Déduire la concentration  $C$  de la base.

**4-2-3).** Montrer que la base ainsi dosée est faible.

**4-3).** On propose les valeurs des  $pK_a$  de quelques couples acide/base.

couple acide/base	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{NH}_3^+/\text{C}_2\text{H}_5 - \text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} / \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$
$pK_a$	9,3	10,7	4,2

**4-3-1).** Donner le nom et la formule brute de la base tout en justifiant votre réponse.

**4-3-2).** Ecrire l'équation – bilan de la réaction du dosage.

**4-3-3).** Donner la limite de la valeur du pH du mélange réactionnel c'est-à-dire si  $V'$  est très grand par rapport à  $V$ .

**EXERCICE 5 :**

**Données :**

- Masse volumique du vinaigre :  $\rho_v = 1,02 \text{ g/mL}$
- Masse volumique de l'acide éthanoïque pur :  $\rho_A = 1,05 \text{ g/mL}$
- Masse molaire de l'acide éthanoïque :  $M = 60,0 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Dans cet exercice, les solutions considérées sont prises à  $25^\circ\text{C}$ .

Lycéen passionné par la chimie, un élève se pose beaucoup de questions....

**5-1).** L'élève se demande si deux solutions d'acides différents, mais de même concentration, ont le même pH. Il dispose d'une solution de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique)  $S_1$  et d'une solution d'acide éthanoïque  $S_2$  de même concentration en soluté apporté  $c = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Il mesure un pH de 2,0 pour  $S_1$  et un pH de 3,4 pour  $S_2$ . Déterminer la concentration des ions hydronium dans chacune des solutions.

**5-2).** L'élève veut connaître le comportement des solutions  $S_1$  et  $S_2$  par rapport à la dilution.

**5-2-1).** Décrire le mode opératoire pour préparer avec précision au laboratoire 100 mL de solution fille diluée 10 fois à partir d'une solution mère. La mesure du pH des solutions filles obtenues donne 3,0 pour l'acide chlorhydrique et 3,9 pour la solution d'acide éthanoïque.

**5-2-2).** Dans la solution obtenue après dilution, dans chaque cas, la concentration des ions hydronium a-t-elle été divisée par 10 ? Justifier.

**5-3).** L'élève découvre une relation remarquable entre les concentrations d'espèces chimiques en solution ...

**5-3-1).** Pour la solution d'acide éthanoïque  $S_2$  de concentration  $c = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , calculer la valeur du rapport

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

**5-3-2).** Aux incertitudes expérimentales près, on constate que l'on obtient la même valeur pour la solution diluée 10 fois. Quel nom donne-t-on à cette valeur caractéristique du couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  ?

**5-4).** L'élève lit sur une bouteille de vinaigre l'indication pourcentage massique : « 7,0% d'acidité ». Il se demande si l'indication est la bonne.

**CONCOURS D'ENTREE  
A L'ECOLE MILITAIRE DE SANTE**

**SESSION 2018  
DUREE : 04 HEURES**

Pour le savoir, il considère le vinaigre comme une solution aqueuse d'acide éthanoïque et procède à un titrage pH-métrique de  $V_1 = 20,0$  mL de vinaigre dilué 10 fois par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (ou soude) de concentration en ions hydroxyde  $c_B = 0,100$  mol.L<sup>-1</sup>. Il note ses résultats expérimentaux :

- Volume de soude versé à l'équivalence :  $V_{BE} = 23,8$  mL
- pH à l'équivalence :  $pH_E = 8,4$ .

**5-4-1).** Ecrire l'équation de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'hydroxyde de sodium.

**5-4-2).** Donner, en la justifiant, l'expression de la concentration  $c_1$  en acide éthanoïque du vinaigre dilué 10 fois en fonction de  $V_1$ ,  $c_B$  et  $V_{BE}$ . Calculer  $c_1$ .

**5-4-3).** En déduire la concentration  $c_0$  du vinaigre en acide éthanoïque.

**5-4-4).** Montrer que la masse  $m_a$  d'acide éthanoïque dissous dans 1,00 L de vinaigre est  $m_a = 71,4$  g.

**5-4-5).** En déduire le volume  $V_a$  d'acide éthanoïque pur correspondant à cette masse  $m_a$ .

**5-4-6).** D'après les résultats obtenus, l'indication sur la bouteille correspond-elle au pourcentage d'acidité ? Justifier.