



CONCOURS GÉNÉRAL SÉNÉGALAIS

01 T CGS 05 18

Durée : 6 heures
Toutes séries réuniesSCIENCES PHYSIQUESSESSION 2018CLASSES DE TERMINALES**THEME : L'ÉLÉMENT AZOTE DANS TOUS SES ETATS****Données numériques**

Masses atomiques de quelques éléments en $g.mol^{-1}$
C :12 , O :16, H :1, N :14, Cl :35,5, P :31, K :39, Fe :56 et Mn : 55

Charge élémentaire : $e = 1,6.10^{-19} C$
Constante d'Avogadro : $N_A = 6,022. 10^{23} mol^{-1}$
Célérité de la lumière dans le vide: $c = 3.10^8 m.s^{-1}$
Constante de Planck : $h = 6,626.10^{-34} J.s$
Volume molaire des gaz : 22,4L

NB : les données complémentaires sont fournies dans l'énoncé.

TEXTE INTRODUCTIF

Le diazote N_2 naturel de son nom scientifique, appelé azote dans le langage courant, est un corps gazeux à la température ordinaire et très stable. Il constitue le principal constituant de l'air atmosphérique terrestre, soit environ 78% en volume, dont le reste est constitué de dioxygène, de gaz rares, d'oxydes (CO_2 , N_2O , NO_2 , $NO...$) et d'hydrogène atomique. Le diazote joue un rôle aussi actif dans la nature que le dioxygène. On peut obtenir le diazote par distillation de l'air liquide.

Le diazote (N_2) est constitué principalement de deux isotopes $^{14}_7N$ et $^{15}_7N$; le premier y représente la quasi-totalité (abondance isotopique 99,64%). La triple liaison établie entre les deux atomes d'azote dans la molécule N_2 ($N \equiv N$) et le doublet d'électrons non liant sur chaque atome confèrent à celui-ci une structure externe en octet d'électrons; ce qui explique sa stabilité. C'est un gaz relativement inerte.

Sous forme ionique de l'élément azote, on distingue principalement l'ion nitrure N^{3-} et l'ion azoture N_3^- .

Il existe également différents oxydes d'azote : N_2O , NO_2 , NO , N_2O_5 ... Les oxydes de types NO_x sont émis dans l'atmosphère par des installations de chauffage, des automobiles, des centrales thermiques, des volcans entre autres. Ces oxydes participent à trois phénomènes différents de la pollution de l'atmosphère terrestre : formation des pluies acides, pollution photochimique et augmentation de l'effet de serre.

L'élément azote entre dans la formation de plusieurs composés qui jouent des rôles très importants dans la nature :

- en chimie minérale : on peut citer l'acide nitrique HNO_3 , l'ammoniac NH_3 (très utilisé aussi en chimie organique), les ions ammonium NH_4^+ , les ions nitrates (NO_3^-) qui entrent dans la composition des engrais.
- en chimie organique, les composés azotés sont omniprésents; on peut citer les amines, les amides, les acides aminés constituants essentiels des protéines qui jouent un rôle important en biochimie.

Toutefois dans la forme réduite qu'est NH_3 obtenue par synthèse (procédé de Haber) et sous forme de ses dérivées organiques que sont les amines, l'élément azote est à la base de la formation des amides qui interviennent comme réactifs dans la synthèse de certains médicaments comme le paracétamol, de composés anesthésiques comme la novocaïne, d'antibiotiques comme la pénicilline. Les composés azotés occupent une place importante dans le secteur industriel notamment dans l'industrie pharmaceutique, textile, plastique, alimentaire, etc....

PARTIE A : QUESTIONS SUR LE TEXTE (05 points)

Lire attentivement le texte ci-dessus puis répondre aux questions suivantes.

A.1- Donner le nom et la formule du constituant qui présente le pourcentage en volume le plus élevé de l'air atmosphérique.

A.2- Citer trois familles de composés organiques azotés qui jouent un rôle important en chimie organique et dans l'industrie pharmaceutique.

A.3- Citer trois domaines du secteur industriel où les composés azotés occupent une place importante.

A.4- Citer les causes principales de la formation des pluies acides.

A.5- Quels sont les effets néfastes causés par la présence des oxydes d'azote dans la couche atmosphérique ?

.../... 2

PARTIE B : L'AZOTE DANS L'ATMOSPHERE TERRESTRE ET STELLAIRE (10 points)

B.1 -Le diazote et ses oxydes dans l'atmosphère terrestre

Dans la troposphère, région de l'atmosphère terrestre d'altitude inférieure à onze kilomètres où l'air atmosphérique présente sa plus grande concentration, les constituants essentiels de l'air et leurs pourcentages sont:

| Constituants | Symboles chimiques | Pourcentages en volumes (%) |
|----------------|--------------------|-----------------------------|
| Diazote | N_2 | 78,088 |
| Dioxygène | O_2 | 20,949 |
| Argon | Ar | 0,93 |
| Gaz carbonique | CO_2 | 0,03 |

On néglige les pourcentages des autres constituants.

On donne la masse atomique en $g.mol^{-1}$ des éléments suivants : N(14) ; O(16) ; Ar(40), C(12)

B.1-1- L'air atmosphérique est assimilé à un gaz parfait formé de molécules diatomiques de masse molaire moléculaire $M = 29 g.mol^{-1}$. En tenant compte des pourcentages donnés ci-dessus retrouver ce résultat.

Justifier que la densité d'un gaz par rapport à l'air est $d = \frac{M}{29}$, M étant la masse molaire du gaz.

B.1-2 - Déterminer le pourcentage en masse du diazote dans l'air atmosphérique.

B.1-3- Quelle est l'utilité du diazote dans l'atmosphère terrestre ?

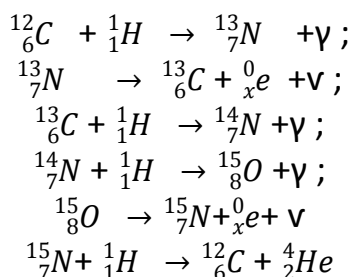
B.1-4- On admet que l'acidification de l'eau de pluie est due environ à 30% aux oxydes d'azote NO_x ; principalement à la transformation NO_2 en HNO_3 par l'eau. Ces produits peuvent être transportés sur de longues distances et retomber finalement ; c'est ce qu'on désigne sous le nom de pluies acides.

B.1-4-1- Donner une équation possible de réaction de l'eau de pluie avec l'oxyde d'azote qui donnerait l'acide nitrique.

B.1-4-2 Citer quelques inconvénients des pluies acides sur l'écosystème.

B.2- L'élément azote comme constituant des étoiles et de la haute atmosphère.

Le constituant principal d'une des étoiles jeunes notamment le soleil est l'hydrogène. Lorsque le cœur des étoiles atteint une température de l'ordre $10^7 K$, les protons fusionnent. Cette fusion s'effectue selon diverses réactions ; les réactions les plus connues d'entre elles sont des réactions du cycle Carbone-Azote – Oxygène (C.N.O). Aujourd'hui on estime que 3,2% de l'hélium formé au cœur des étoiles provient de ces réactions traduites par les équations suivantes :



B.2-1- Vérifier que $x=1$; la particule 0_xe est-elle un électron ou un positon ?

Pourrait-on prévoir autrement la nature de cette particule?

On donne les masses des noyaux atomiques : $M({}^1_1H) = 1,00782u$, $M({}^4_2He) = 4,00260u$ et $1u \approx 931,5MeV/c^2$ et on prendra $M({}^0_1e) = 0$. La réaction est-elle exothermique ou endothermique ? Comment l'énergie libérée par les étoiles est-elle transférée dans l'univers ?

B.2-2- Montrer que le bilan des réactions précédentes peut s'écrire : $4{}^1_1H \rightarrow {}^4_2He + 2{}^0_xe + 2\nu + \Delta E$

B.2-3- En déduire le rôle des éléments carbone, oxygène et azote dans ces réactions du cycle C.N.O.

B.2-4 – Calculer l'énergie libérée (en MeV) par la formation d'un noyau d'hélium à partir de l'équation ci-dessus.

B.2-5-Le pourcentage du carbone $^{14}_6\text{C}^*$ dans le carbone total de la matière est une donnée relativement bien déterminée : la proportion du carbone 14 dans la biosphère n'a pas varié au cours des âges.

Les noyaux carbone 14 ($^{14}_6\text{C}^*$) sont produits continuellement dans la couche supérieure de l'atmosphère par l'action des neutrons d'origine cosmique sur les atomes d'azote $^{14}_7\text{N}$.

B.2-5-1-Ecrire l'équation bilan de cette réaction et identifier l'autre noyau qui se forme.

B.2-5-2- Par désintégration du noyau $^{14}_6\text{C}^*$, on retrouve à nouveau le noyau $^{14}_7\text{N}$ et d'autres particules sont émises en même temps. Ecrire l'équation de désintégration du carbone 14 et identifier les particules émises.

B.2-5-3 Le nucléide $^{14}_6\text{C}^*$ est radioactif β^- ($^0_{-1}\text{e}$) de période $T = 5730$ ans

Que signifie la période d'un noyau radioactif ? Donner l'utilité la plus connue du carbone 14.

PARTIE C : L'ATOME D'AZOTE ET SES EDIFICES CHIMIQUES (30 points)

C.1- Structure de l'atome d'azote et des ions simples d'azote.

C.1.1- Ecrire la formule électronique de l'atome d'azote ; on rappelle le symbole du noyau d'azote $^{14}_7\text{N}$.

Représenter schématiquement la répartition des électrons dans les couches de l'atome. Préciser la place de l'élément azote dans le tableau de classification périodique des éléments.

C.1- 2- Donner la structure de Lewis de l'atome d'azote et la valence de l'élément correspondant.

C.1-3- Représenter schématiquement la répartition des électrons pour les ions N^{3-} et N^+ .

C.1-4- L'énergie de première ionisation de l'atome d'azote est de 14,5 eV. Définir l'énergie de première ionisation d'un atome quelconque A.

C.2- Les différents états d'oxydation de l'élément azote.

La possibilité de trouver un élément chimique à différents états d'oxydation lui confère plusieurs valeurs de son nombre d'oxydation. L'échelle des nombres d'oxydation d'un élément dépend de sa structure électronique.

La structure électronique de l'atome d'azote est : K^2L^5

C.2-1 Quelles sont les deux possibilités de l'atome d'azote pour saturer sa couche externe ?

C.2-2 Définir le nombre d'oxydation d'un élément chimique dans son état d'ion simple ou dans son état combiné à d'autres atomes.

C.2-3 En considérant les ions et les composés azotés suivants : NH_4^+ , NH_3 , NO , NO_3^- , NH_2 , NO_2 , NH_2OH , HNO_3 , $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, NO_2^- , N_2 , HNO_2

a- Evaluer le nombre d'oxydation (n.o) de l'azote dans ces différentes espèces. Vérifier que ce nombre varie entre : - III et +V.

b- Comparer ces valeurs limites aux résultats de la question C.2.1 de cet exercice.

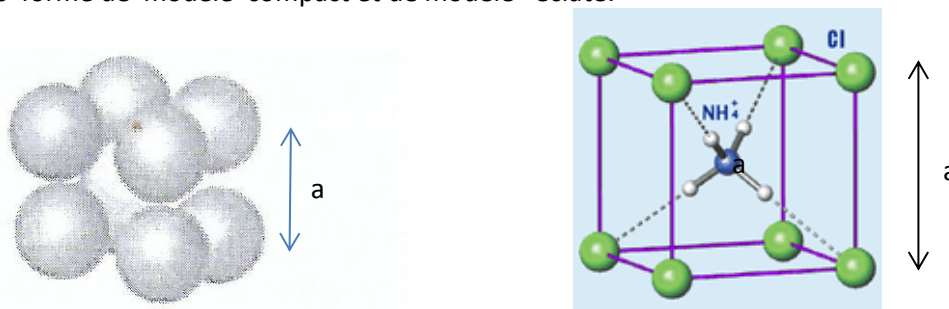
c- Classer ces ions ou composés par ordre du nombre d'oxydation croissant

On donne les nombres d'oxydation des éléments suivants : n.o(H) = +I dans une combinaison sauf dans le corps simple H_2 où n.o(H) = 0 et dans les hydrures MH_x où n.o(H) = -I

n.o(O) = -II dans une combinaison sauf dans O_2 où n.o(O) = 0, dans les peroxydes où n.o(O) = -I et dans F_2O où n.o(O) = +II.

C.3 L'édifice cristallin du chlorure d'ammonium.

Le chlorure d'ammonium dans le système cristallin est du type cubique centré dont une maille est représentée ci-dessous sous forme de modèle compact et de modèle éclaté:



Les huit sommets sont occupés par huit ions chlorures et le centre du cube est occupé par l'ion ammonium. Les ions sont considérés comme des sphères. .../... 4

C.3.1- Montrer que la formule statistique du cristal est bien NH_4Cl .

C.3.2- Calculer la masse d'une maille

C.3.3- Dédurre de la question précédente la valeur de l'arrête a de la maille du chlorure d'ammonium.

La masse volumique du chlorure d'ammonium est $\rho = 1538 \text{ kg.m}^{-3}$

C.3.4- Le rayon ionique de l'ion chlorure est $r_- = 181 \text{ pm}$. Quel rayon r_+ peut-on attribuer à l'ion ammonium ?

Déterminer le rapport $\frac{r_+}{r_-}$

C.4- Préparation et caractérisation d'une solution de chlorure d'ammonium

On dispose du matériel suivant :

- Un flacon contenant des cristaux de chlorure d'ammonium NH_4Cl (solide) pur,
- une balance de précision,
- des fioles : 200mL, 500mL, 1000mL,
- des béchers : 100, 200 et 500mL,
- des pipettes jaugées : 10 et 20mL

C.4.1- On veut préparer 500mL d'une solution S_1 de chlorure d'ammonium de concentration $C_1 = 0,10 \text{ mol/L}$.

Décrire brièvement le mode de préparation de la solution précédente tout en précisant le matériel à utiliser.

C.4.2- A partir de la solution S_1 on obtient par dilution une solution S_2 de volume 250mL et de concentration C_2 .

On mesure le pH de cette solution et on trouve 5,1

Décrire sommairement les opérations à réaliser pour mesurer le pH.

C.4.3- Ecrire l'équation bilan de la réaction de l'ion ammonium NH_4^+ avec l'eau. Peut-on affirmer que l'ion ammonium est un acide selon Bronsted ? Si oui quelle est sa base conjuguée ?

C.4.4- Déterminer les concentrations molaires des espèces présentes dans la solution S_2 . En déduire que l'ion ammonium est un acide faible.

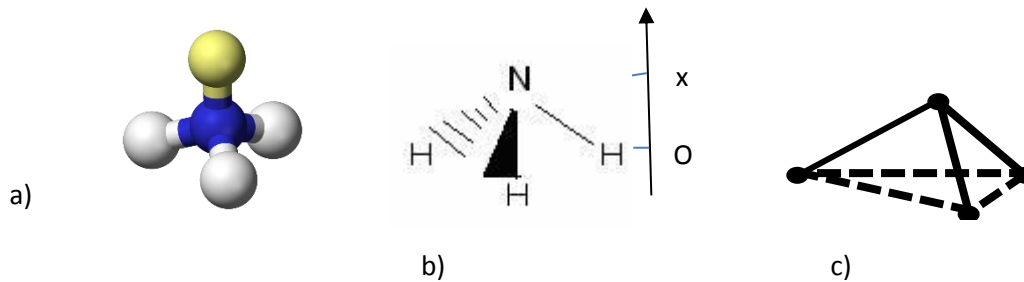
C.5 L'édifice moléculaire de l'ammoniac -principe des masers

C.5.1- On donne les numéros atomiques des atomes suivants : H : Z = 1 ; N : Z = 7

A partir de la représentation de Lewis de ces atomes ; écrire la représentation de Lewis de la molécule d'ammoniac NH_3 .

C.5.2- Dans ce qui suit, on étudie le mouvement oscillatoire de la molécule.

C.5.2-1- Les atomes d'hydrogène forment la base d'une pyramide dont l'atome d'azote occupe le sommet :

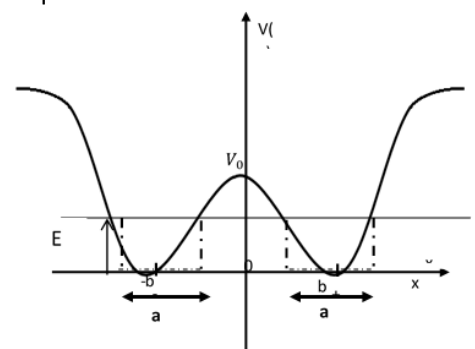


Nous allons faire l'étude en partant d'un modèle simplifié dont les caractéristiques sont les suivantes :

- les atomes d'hydrogène forment un triangle équilatéral de côté invariable et dont l'axe passe toujours par l'atome d'azote ;
 - l'énergie potentielle du système est fonction d'un seul paramètre, la distance x entre l'azote et le plan défini par les trois atomes d'hydrogène.
- A partir de la structure de Lewis précédente justifier la structure pyramidale donnée à la molécule d'ammoniac.

C.5.2-2- L'atome d'azote, beaucoup plus lourd que ses partenaires est immobile. L'ensemble de la molécule est assimilé à une particule fictive de masse égale à la masse réduite du système μ ($\mu = \frac{3m_H m_N}{m_N + 3m_H}$) soumise

à une énergie potentielle $V(x)$ dont l'allure est donnée par la courbe ci-contre :



.../... 5

Dans ce modèle simplifié on a négligé les effets de rotation de la molécule.

C.5-2-2-1-Par observation de la courbe d'énergie potentielle préciser le nombre de positions d'équilibre de la molécule ; justification à l'appui.

On considérera le domaine : $-\frac{a}{2} - b \leq x \leq +\frac{a}{2} + b$

C.5-2-2-2 Préciser les zones d'oscillation possibles de la molécule selon la théorie classique.

C.5-2-2-3 -La théorie moderne permet d'expliquer la possibilité de passage de l'une des positions d'équilibre à une autre. Ainsi en faisant un aller-retour la molécule passe d'une forme à une autre (d'une forme « normale » à une forme « retournée »)

-Dessiner la deuxième forme de la molécule (forme retournée du schéma c) ; comment appelle-t-on ce type d'isomérisation ?

-Sachant qu'à un rythme régulier la molécule passe d'une forme à une autre 24 milliards de fois la seconde ; sous ce modèle les molécules d'ammoniac permettent de concevoir un dispositif horloger d'une stabilité inégalée. Donner la valeur de la fréquence de retournement de la molécule appelée aussi fréquence d'inversion et en déduire la période correspondante.

C.5-2-2-4- A l'inverse de la théorie de la physique classique, la théorie de la physique moderne permet d'expliquer le passage de la particule d'énergie $E < V_0$ d'une zone de minimum d'énergie potentielle à une autre par la traversée de la barrière de hauteur V_0 .

Montrer, dans la théorie classique, par utilisation de la loi de conservation de l'énergie totale (représentée sur la figure par un trait horizontal) qu'il serait impossible à la particule de traverser cette barrière.

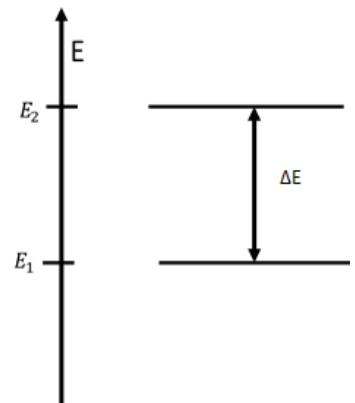
C.5-2-2-5- Le maser est un amplificateur de microonde qui utilise l'émission stimulée entre deux niveaux d'énergie très voisins. Dans le maser à ammoniac la variation d'énergie ΔE_1 du passage d'un état à un autre (possible dans la théorie moderne) est $\Delta E_1 = 0,983.10^{-4} \text{ eV}$, comme indiqué sur la figure ci-contre.

-Calculer la fréquence de résonance correspondante et la comparer à celle obtenue dans le cas de l'horloge atomique de la question (C.5.2.2.3)

- Calculer la longueur de l'onde électromagnétique d'absorption ou d'émission associée à cette oscillation.

Situer cette onde dans l'échelle des ondes électromagnétiques.

C'est grâce à elle qu'on détecte la présence de NH_3 dans le milieu interstellaire.



PARTIE D : SYNTHÈSE ET DECOMPOSITION DE COMPOSES AZOTES (16 points)

D.1 Synthèse de l'ammoniac.

L'ammoniac est très utilisé en chimie minérale et en chimie organique ; sa synthèse à partir de l'azote est traduite par l'équilibre suivant : $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$

C'est un équilibre homogène car tous les composés sont en phase gazeuse. Les paramètres intensifs de cette réaction sont la température, la pression totale P_t , et les pressions partielles : P_{N_2} , P_{H_2} et P_{NH_3} .

D.1-1-Préciser la différence entre grandeur physique extensive et grandeur physique intensive. Donner deux exemples de chaque type de grandeur.

D.1-2- Définir la pression partielle d'un gaz.

D.1-3- Donner la relation liant la pression totale et les pressions partielles.

D.1-4- Quelle serait l'influence de l'augmentation de la quantité de matière de H_2 sur la réaction ?

D.2 Décomposition à volume constant du pentoxyde d'azote.

Sous l'action de la chaleur, le pentoxyde d'azote se décompose totalement, en phase gazeuse selon la réaction relativement lente d'équation : $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

Tous les gaz seront considérés comme parfaits.

On place dans un récipient de volume constant V , n_0 moles de N_2O_5 maintenu à une température $T = 413 \text{ K}$, la pression initiale mesurée est P_0 . On désigne par x le nombre de moles de dioxygène formées à un instant t de la réaction. La pression totale est P .

.../... 6

D.2 -1- Exprimer le nombre de moles total de gaz présent à un instant t en fonction de n_0 et x.

D.2 -2- Exprimer les fractions molaires $X(N_2O_5)$, $X(NO_2)$ et $X(O_2)$ en fonction de n_0 et x.

D.2 -3- Exprimer les pressions partielles des trois gaz : $p(N_2O_5)$, $p(NO_2)$ et $p(O_2)$ en fonction de : T, V, n_0 et x ; puis en fonction de P et de P_0 .

D.2 -4- Calculer les pressions partielles pour $P_0 = 1,2 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ et $P = 1,8 \cdot 10^3 \text{ Pa}$.

D.2-5- Calculer la pression du mélange lorsque la réaction est terminée.

D.2 -6- On se propose d'étudier la cinétique de la réaction de décomposition précédente du pentoxyde d'azote qui est une réaction lente et totale à la température élevée $T = 413 \text{ K}$.

La mesure de la pression dans le récipient permet de calculer la concentration $[N_2O_5]_t$ à l'instant t.

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

| t(s) | 0 | 200 | 400 | 600 | 800 | 1000 | 1200 | 1400 | 1600 | 1800 | 2000 |
|---|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $[N_2O_5]_t \text{ (mol. L}^{-1}\text{)}$ | 1 | 0,88 | 0,78 | 0,69 | 0,61 | 0,54 | 0,48 | 0,43 | 0,38 | 0,34 | 0,30 |

D.2 -6-1- Tracer, avec une échelle convenable, la courbe $[N_2O_5]_t = f(t)$.

D.2 -6-2- Justifier, à l'aide de la courbe, que la réaction n'est pas terminée à $t = 2000 \text{ s}$

D.2 -6-3 Evaluer la vitesse moyenne de décomposition de N_2O_5 entre les dates $t_1 = 300 \text{ s}$ et $t_2 = 1700 \text{ s}$

D.2 -6-4 Déterminer la vitesse instantanée de décomposition de N_2O_5 à $t = 900 \text{ s}$.

PARTIE E - ETUDE DES ENGRAIS AZOTES (9 points)

Les éléments fertilisants majeurs apportés par les engrais sont l'azote (N), le phosphore (P) et le potassium (K). Certains engrais apportent un seul de ces éléments (engrais simples) ou plusieurs (engrais composés). L'azote est apporté sous forme de nitrate, d'ammonium, d'ammoniac ou d'urée. Ces éléments fertilisants sont nécessaires à la croissance des végétaux.

On se propose de déterminer la teneur en azote « nitrique » d'un engrais portant sur l'étiquette les informations suivantes : N, P, K : 16.21.27 signifiant 16% d'azote (dont 8% d'azote nitrique et 8% d'azote ammoniacal), 21% d'anhydride phosphorique P_2O_5 et 27% d'oxyde de potassium K_2O .

On écrase 20 g de l'engrais puis on dissout la poudre obtenue dans 0,5 L d'eau pure. On prélève un volume

$V_1 = 20 \text{ mL}$ de la solution de concentration en nitrate C_1 inconnue que l'on ajoute dans un erlenmeyer contenant un volume $V_2 = 20 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de Fe^{2+} de concentration $C_2 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ préparé à partir du sel de Mohr $Fe(SO_4)_2(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$. On ajoute environ 10 mL d'acide sulfurique concentré. Le mélange réactionnel est chauffé au bout de 10 minutes. Après refroidissement on ajoute 20 mL d'eau distillée. L'excès d'ions Fe^{2+} est dosé par une solution de permanganate de potassium de concentration $C_3 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est atteinte lorsqu'on verse un volume $V_3 = 1,83 \text{ mL}$ de solution permanganate de potassium.

Données :

| | | | |
|--------------------|-------------------|-------------|-------------------|
| Couple redox | MnO_4^-/Mn^{2+} | NO_3^-/NO | Fe^{3+}/Fe^{2+} |
| Potentiel standard | 1,51 V | 0,96 V | 0,77 V |

Masses atomiques en $g \cdot mol^{-1}$: H : 1, N : 14 et O : 16

E.1- Quel est le nom donné à ce type de dosage ?

E.2- Ecrire les équations d'oxydoréduction mises en jeu au cours de ce dosage.

E.3- Quel rôle joue l'acide sulfurique dans ces réactions de dosage ?

E.4- Exprimer la concentration en ions nitrate C_1 en fonction de V_1 , V_2 , V_3 , C_2 et C_3 .

E.5- Calculer la masse de nitrate contenue dans l'échantillon d'engrais étudié.

E.6- En déduire la teneur d'azote « nitrique » dans 100 g d'engrais. Comparer avec l'indication sur l'étiquette. Déterminer l'écart relatif.

PARTIE F - LES COMPOSES AZOTES DANS LA CHIMIE PHARMACEUTIQUE (26 points)

L'évolution de l'espérance de vie dans beaucoup de pays est une conséquence du progrès de la médecine et de l'industrie chimique pharmaceutique. En effet de nombreuses maladies, autrefois redoutables, comme la variole, la tuberculose, ... ont été pratiquement vaincues. D'autres comme la maladie cardiovasculaire, le cancer, ... qui sont aujourd'hui les principales causes de mortalité dans beaucoup de pays sont combattues de plus en plus efficacement grâce aux nouveaux traitements et aux nouveaux médicaments mis sur le marché chaque année.

.../... 7

Ces nouveautés, très contrôlées, constituent des résultats concrets des progrès de la biologie, de la biochimie et de la chimie pharmaceutique. Un médicament est constitué d'un principe actif, possédant des effets biologiques bénéfiques et d'excipients.

Le médicament a un Nom Déposé (N.D) par son fabricant, alors que le (ou les) principe(s) actif(s) qu'il contient est (sont) appelé(s) par une Dénomination Commune Internationale (D.C.I) selon les règles de l'Organisation Mondiale de la Santé (O.M.S). On peut classer les différents principes actifs existant selon leur activité et donc selon le traitement dans lequel ils sont mis en jeu. Le tableau en annexe en présente quelques exemples.

F.1 - Questions sur le texte introductif précédent

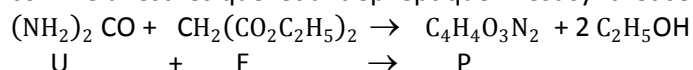
F.1- 1- Donner quelques passages du texte qui montrent l'importance de la chimie pharmaceutique pour la santé

F.1- 2- Définir sommairement le principe actif et l'excipient d'un médicament

F.1- 3- Donner le nom de la structure qui fixe les règles la dénomination des principes actifs des médicaments

F.1- 4- Avec la liste des médicaments donnés dans le tableau joint en annexe, donner le pourcentage des principes actifs dont la molécule contient l'élément azote.

F.1- 5- Le phénobarbital P est un barbiturique. Anciennement prescrit comme hypnotique il est actuellement utilisé comme anesthésique et antiépileptique. Il est synthétisé à partir de l'urée U et du diester E selon l'équation :



Déterminer la masse d'urée nécessaire à la synthèse de 100 kg de phénobarbital si le rendement par rapport à l'urée est de 100%. Quelle est la masse d'éthanol produit ?

F.2 - Etude de quelques médicaments cités dans le document annexe (pages 10 et 11).

F.2-1- Quelles sont les fonctions chimiques présentes dans :

a)-la lidocaïne ; b)- l'alphaméthyl dopa ; c)-le chloramphénicol et d)-la prédnisolone ?.

F.2-2- Quelles sont les réactions qui peuvent avoir lieu entre l'ampicilline et l'anhydride éthanoïque ?

F.2-3 L'hydrocortancyl est l'ester acétique de la prednisolone. En considérant que cet ester dérive d'une fonction alcool primaire, donner la formule de l'hydrocortancyl et proposer une synthèse de ce produit à partir de prednisolone.

F.3- Synthèse et étude de quelques médicaments contenant l'élément azote

L'extraction à partir des produits naturels et la synthèse sont utilisées pour l'obtention environ de 75% des médicaments.

F.3-1- Etude de l'Aspégic

On donne ci-après la composition de l'Aspégic, médicament pour enfants, à base d'aspirine

1986 ☆ **ASPÉGIC®**
enfants nourrissons
acétylsalicylate de lysine

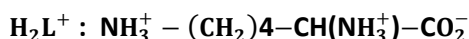
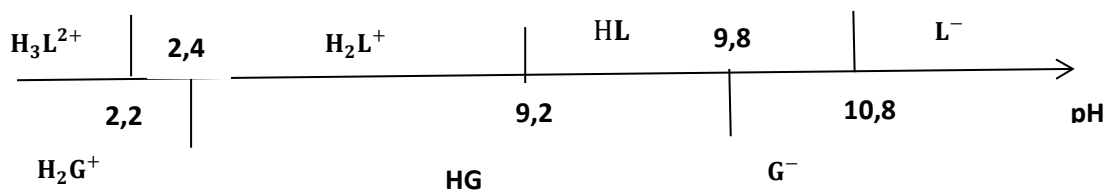
FORMES et PRÉSENTATIONS
Poudre orale : Sachets, boîte de 20.

| COMPOSITION | <i>p. sachet</i> | <i>p. boîte</i> |
|---|------------------|-----------------|
| Acétylsalicylate de lysine | 180 mg | 3,6 g |
| <i>Excipient</i> : glycine, arôme de mandarine, glycyrrhizinate d'ammonium. | | |
| Un sachet correspond à 100 mg d'aspirine. | | |
| Une boîte correspond à 2 g d'aspirine. | | |

F.3-1-1- A partir de la notice donner les noms des principes actifs et des excipients de l'Aspégic.

F.3-1-2- La lysine est un composé de formule semi-développée : $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}(\text{NH}_2)-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$ qui sera noté HL. Quelles fonctions comporte la lysine ? La molécule de la lysine est-elle chirale ? Justifier la réponse.

F.3-1-3- Le diagramme de prédominance de la lysine HL et de la glycine le plus simple des acides α aminés ($\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$) notée HG sont représentés ci-après : .../...8



a) Lorsque l'on dissout la poudre d'un sachet dans 50 mL d'eau, le pH de la solution obtenue vaut environ 6,5. Sous quelle forme se trouvent alors la glycine et la lysine ?

b) L'acide acétylsalicylique est un acide faible de $pK_A = 3,5$ et de formule semi-développée :

$CH_3 - CO_2C_6H_4 - CO_2H$. Le pH de la solution précédente est environ 6,5, établir le diagramme de prédominance de cet acide.

c) Montrer que les ions H_2L^+ et $CH_3 - CO_2C_6H_4 - CO_2^-$ ont un domaine de prédominance commun qu'on précisera. -Ecrire l'équation de réaction de chacun de ces ions avec des ions H_3O^+ contenus dans l'estomac. Que pourrait-on dire de l'acidité de l'estomac après consommation des comprimés d'ASPEGIC ?

F.3-1-4- La formule brute de l'acétylsalicylate de lysine est $C_6H_{14}N_2O_2$; déterminer la quantité d'acétylsalicylate de lysine contenue dans un sachet d'Aspégic.

F.3-2-Synthèse du paracétamol.

Différentes méthodes sont utilisées pour l'obtention des médicaments dont l'une repose sur l'extraction à partir des produits naturels et la synthèse chimique.

F.3-2-1- Le paracétamol est un principe actif de formule semi-développée : $HO - C_6H_4 - NH - CO - CH_3$

Retrouver les formules semi-développées de l'acide carboxylique et du composé azoté dont il est issu.

F.3-2-2- Pourquoi utilise-t-on de l'anhydride acétique plutôt que l'acide acétique pour synthétiser le paracétamol ?

Ecrire l'équation-bilan correspondante en considérant que l'amine utilisée ne réagit pas avec l'acide produit au cours de la réaction.

F.3-2-3- Le rendement de cette synthèse par rapport au paracétamol est égal à $\rho = 79,7\%$.

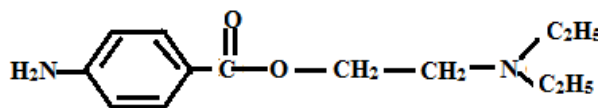
Déterminer la quantité de matière de para aminophénol nécessaire à la synthèse de $m(P) = 300$ g de paracétamol, masse globale de principe actif contenue dans une boîte de Doliprane pour enfant. Quelle est la masse minimale d'anhydride acétique qui est alors nécessaire ?

F.3-2-4- Quelle réaction supplémentaire pourrait-on prévoir entre le para aminophénol et l'anhydride acétique ? En fait, dans les conditions expérimentales utilisées, cette réaction n'a pas eu lieu.

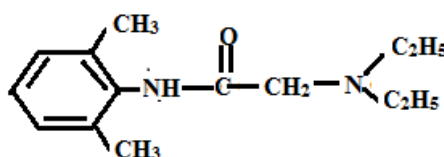
F.3-3- Etude de quelques anesthésiques locaux.

Les anesthésiques locaux sont des substances capables, lorsqu'elles sont appliquées localement, de supprimer, de façon transitoire, la sensibilité à la douleur. Il en existe, entre autres, deux grandes familles :

- Les composés de type : $R - CO_2 - (CH_2)_n - NR'R''$ comme la procaine (Novocaïne) :



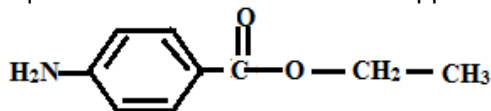
- Les composés de type : $R - NH - CO - (CH_2)_n - NR'R''$ comme la lidocaïne (Xylocaïne)



F.3-3-1- Quelles sont les fonctions qui permettent de différencier ces deux familles d'anesthésiques?

F.3-3-2- Retrouver les formules semi-développées de l'acide carboxylique et de l'autre composé dont dérivent ces deux principes actifs.

F.3-3-3- La benzocaïne est un anesthésique local de formule semi-développée :



Quelles sont les fonctions présentes dans la benzocaïne ?

A laquelle des familles d'anesthésiques présentés ci-dessus peut-elle être apparentée ?

F.3-4- Etude de l'aspartame.

L'aspartame est l'association de deux composants : l'acide aspartique et la phénylalanine que l'on trouve à l'état naturel et en quantité importante dans les protéines de notre alimentation quotidienne (exemples : œufs, viande de bœuf, banane...). Il rehausse le goût des aliments en ayant un apport calorifique quasiment nul. Sa saveur est « pure » et il n'a pas d'arrière-goût.

La seule restriction à sa consommation concerne les personnes atteintes de phénylcétonurie, maladie rare diagnostiquée dès la naissance et qui n'apparaît jamais après. Ces personnes sont soumises à un régime strict.

F.3-4- 1- L'aspartame est l'ester méthylique du dipeptide Asp-Phénylalanine.

-L'acide aspartique ou Asp a pour formule :

$$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$$

-La phénylalanine ou Phe a pour formule :

$$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{COOH}$$

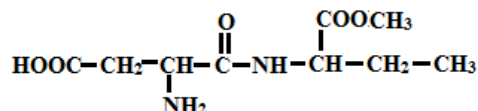
La phénylalanine réagit avec le méthanol pour donner un produit X et de l'eau.

De quel type de réaction s'agit-il ? Ecrire l'équation bilan de la réaction correspondante.

F.3-4-2- L'acide aspartique réagit enfin avec le produit X pour donner l'aspartame de formule :

Reconnaître sur cette formule les « restes » :

- de l'acide aspartique
- du produit X



F.3-4-3- La D.J.A. (dose journalière admise) pour l'aspartame est de 40 mg par kg de masse de corps et par jour. Calculer la quantité maximale de boisson qu'un adolescent de 60kg peut consommer sachant que celle-ci contient 500mg d'aspartame par litre ?

PARTIE G : POLYMERE DE COMPOSE AZOTE DANS L'INDUSTRIE TEXTILE : LE NYLON 6-6 (4 points)

Le nylon 6-6 est un polymère artificiel. Sa synthèse a été réalisée par le chimiste américain W.H. Carothers.

Il est obtenu par réaction de polycondensation entre l'hexaméthylènediamine : $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ et l'acide adipique $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$.

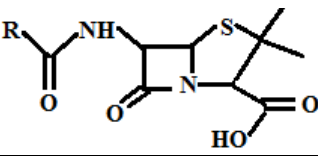
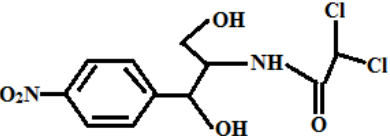
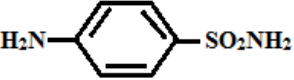
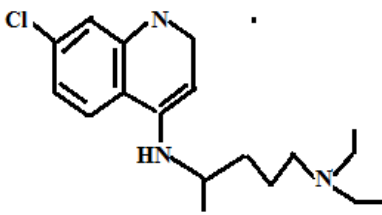
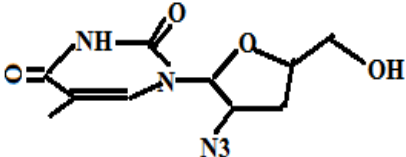
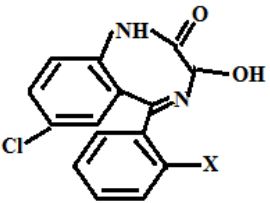
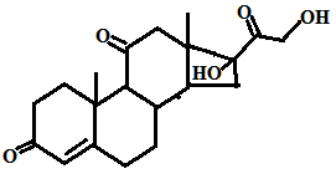
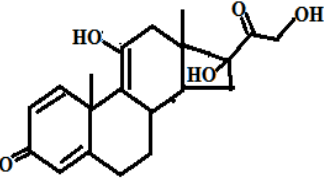
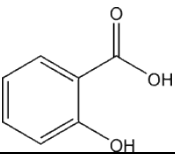
G.1- Donner le nom officiel de chacune des deux molécules.

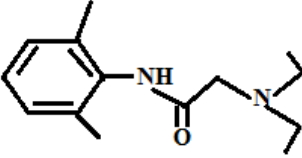
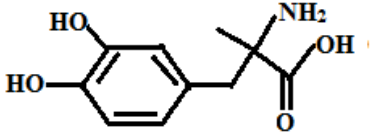
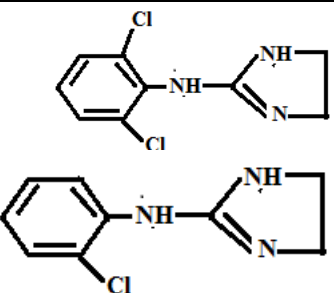
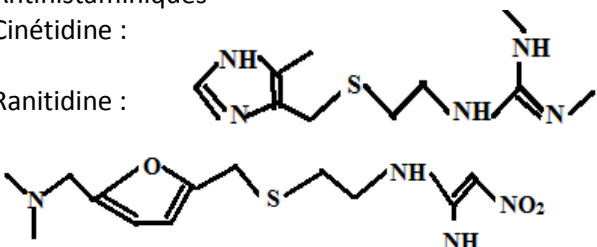
G.2- Définir une réaction de polycondensation.

G.3- Ecrire l'équation bilan de formation du nylon 6-6

G.4- A quelle famille chimique appartient le nylon 6-6 ? Justifier l'appellation 6-6 de ce nylon.

Document annexe

| Type de médicaments | Noms et formules de quelques principes actifs | Exemples de médicaments |
|---------------------|--|---|
| Antibactériens | Pénicilline R : C ₆ H ₅ -CH ₂ - Ampicilline R : C ₆ H ₅ -CH(NH ₂)-  | Totapen |
| | chloramphénicol  | Tifomycine |
| | Sulfamide : sulfamilamide :  | Exoseptoplix |
| Antiparasitaires | Chloroquine :  | Nivaquine (traitement de paludisme) |
| Antiviraux | AZT  | Traitement du sida |
| Hypnotiques | Phénobarbital C ₄ H ₄ O ₃ N ₂ | Gardéнал |
| Anxiolytiques | Benzodiazépiques * oxazépam : X=H * lorazépam : X=Cl  | Seresta (oxazépam) Temesta (lorazépam) |
| glucocorticoïdes |  Cortisone :  prédnisolone | cortiSolupredsone |
| Dérivés salicylés | Acide acétylsalicylique  | Aspirine |

| Types de médicaments | Noms et formules de quelques principes actifs | Exemples de médicaments |
|--|---|-------------------------|
| Antiangoreux (diminuent les besoins en oxygène du myocarde) | Dérivés nitrés $\text{CH}_2(\text{ONO}_2)\text{-CH}(\text{ONO}_2)\text{-CH}_2(\text{ONO}_2)$ Nitroglycérine | Trinitrine |
| antiarythmiques | Lidocaïne  | Xylocard |
| Hypotenseurs centraux | Alphaméthyl dop:a  | Aldomet |
| | Clonidine : Tolonidine :  | Catapressan Eutectan |
| | Inhibiteur de l'enzyme de conversion-captopril | Lopril |
| Antiacides locaux | Hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ | Gaviscon |
| | Phosphate d'aluminium (AlPO_4) | phosphalugel |
| | Association de ces deux produits | Maalox, Simecta |
| Antiacides généraux | Antihistaminiques Cinétidine : Ranitidine :  | Tagamet Raniplex |