

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

**SESSION 2022
DUREE : 04 HEURES**

EXERCICE 1 :

L'alcool est une drogue ayant un effet sur le système nerveux central. La consommation d'alcool est l'un des principaux facteurs de risques associés au cancer du foie.

On dispose d'un alcool A à chaîne carbonée saturée et ramifiée. On introduit dans un tube un mélange équimolaire de 14,8 g de A et 0,2 mol d'acide éthanóique (ou acide acétique). Le tube est scellé et chauffé.

1.1. Quel est le nom de la réaction qui se produit ? Quelles sont ses caractéristiques ?

1.2. Après plusieurs jours, l'acide restant est isolé puis doser par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_B = 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Il faut utiliser un volume $V_B = 33 \text{ mL}$ de cette solution pour atteindre le point d'équivalence.

1.2.1. Calculer le pourcentage du composé A estérifié.

1.2.2. La limite d'estérification, pour un mélange équimolaire acide éthanóique – alcool, est environ 67% si l'alcool est primaire, 60% si l'alcool est secondaire, 2 à 5% si l'alcool est tertiaire. Déterminer la formule brute de A puis donner sa formule semi-développée et son nom.

1.2.3. Donner la formule semi-développée et le nom de l'ester E formé.

1.3. L'alcool A est oxydé par une solution de dichromate de potassium en excès en milieu acide. Il se forme entre autre un composé organique F.

1.3.1. Donner la fonction chimique de F, sa formule semi-développée et son nom.

1.3.2. Ecrire l'équation de l'oxydation ménagée de A par le dichromate de potassium en milieu acide.

On donne : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$

1.4. On fait réagir l'éthanamine avec le composé F, on obtient un carboxylate d'éthylammonium Y, qui se déshydrate par chauffage pour donner un composé Z.

1.4.1. Ecrire les formules semi-développées et donner les noms de Y et Z.

1.4.2. Ecrire l'équation-bilan de la transformation de F en Y, puis celle correspondant à la formation de Z.

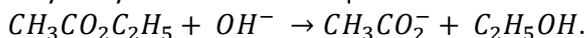
1.4.3. On a obtenu 25,8 g du composé Z. Sachant que le rendement de la réaction de déshydratation est de 90 %. Déterminer la masse du composé Y utilisée.

Masses molaires atomiques en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{N}) = 14$; $M(\text{O}) = 16$.

EXERCICE 2 :

La cinétique chimique est la discipline qui s'attache à définir, décrire et étudier la « vitesse » des transformations chimiques, lorsque celles-ci sont possibles. Il s'agit d'un élément essentiel pour la compréhension de la Chimie, qui possède de nombreuses applications, de l'industrie à la médecine.

A un instant pris comme origine des dates, on mélange une solution d'éthanoate d'éthyle et une solution d'hydroxyde de sodium. L'équation-bilan de cette réaction s'écrit :



Pendant les 600 premières secondes, la concentration molaire volumique de l'éthanol $C = [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ varie en fonction

du temps suivant la relation : $C = \frac{6 \cdot 10^{-3} t}{t + 350}$ (C est en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et t en s).

2.1. Compléter le tableau ci-dessous et tracer le graphe $C = f(t)$ dans l'intervalle $[0, \dots, 600 \text{ s}]$.

On choisira une échelle convenable.

t(s)	0	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	600
C(mol.L ⁻¹)												

2.2. Déterminer graphiquement la vitesse moyenne de formation de l'éthanol entre les dates $t_1 = 50 \text{ s}$ et $t_2 = 450 \text{ s}$.

2.3. La réaction est terminée à la date $t = 1000 \text{ s}$, déterminer le temps de demi-réaction.

2.4. Déterminer graphiquement la vitesse instantanée de formation de l'éthanol au temps de demi-réaction.

2.5. Etablir l'expression de la vitesse volumique v de formation de l'éthanol en fonction du temps dans l'intervalle $[0, \dots, 600 \text{ s}]$. Calculer v au temps de demi-réaction. Comparer cette valeur à celle déterminée graphiquement à la question **2.4**.

2.6. A quelle date la vitesse v de formation de l'éthanol est-elle maximale ? Justifier votre réponse.

Trouver la valeur maximale de la vitesse v par le calcul.

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

**SESSION 2022
DUREE : 04 HEURES**

EXERCICE 3 :

Si on a l'habitude de voir l'acide chlorhydrique dans le domaine de l'industrie en tant que produit de décapage pour métaux, ou encore un catalyseur, cet ingrédient peut tout autant réaliser des prouesses dans l'univers domestique. L'acide chlorhydrique figure parmi les produits de débouchage naturel très efficace, mais à utiliser avec attention.

3.1. Pour préparer une solution S_a d'acide chlorhydrique, on dissout un volume $V = 336$ mL de chlorure d'hydrogène (HCl), pris à la pression de 1 bar et à la température de $25^\circ C$, dans $V_e = 130$ mL d'eau pure.

On assimile le chlorure d'hydrogène à un gaz parfait. La dissolution n'entraîne pas de changement de volume.

3.1.1. Ecrire l'équation de la réaction entre le chlorure d'hydrogène et l'eau.

3.1.2. Déterminer la quantité de matière de HCl dissoute puis la concentration molaire volumique C_a de la solution S_a . En déduire le pH de la solution S_a .

3.2. Dans un laboratoire d'un lycée, un groupe d'élèves sous la supervision de leur professeur se propose de vérifier cette concentration C_a de la solution S_a . Pour cela ils disposent des produits suivants :

- une solution S_b d'hydroxyde de calcium de masse volumique $\rho = 2,24$ kg. L^{-1} et de pourcentage massique d'hydroxyde de calcium pur 13,2 %.
- la solution S_a d'acide chlorhydrique de concentration molaire volumique C_a
- de l'eau distillée.

3.2.1. Montrer que la concentration molaire volumique, C_b de la solution S_b d'hydroxyde de calcium peut s'écrire :

$$C_b = \frac{132}{74}\rho. \quad (\rho \text{ étant exprimée en kg. } L^{-1}).$$

3.2.2. Les élèves prélèvent 10 mL de la solution S_b qu'ils diluent pour obtenir une solution S_b' de concentration molaire volumique $C'_b = 0,1$ mol. L^{-1} . Déterminer le volume d'eau distillée nécessaire à la préparation de S_b' .

3.2.3. Afin de déterminer la concentration C_a de la solution d'acide chlorhydrique, ils dosent 20 mL de celle-ci par la solution diluée S_b' d'hydroxyde de calcium.

3.2.3.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

3.2.3.2. A l'équivalence, le volume de la solution S_b' d'hydroxyde de calcium utilisé est de 10 mL.

Définir l'équivalence acido-basique. Calculer la concentration C_a de la solution S_a d'acide chlorhydrique.

Conclure.

3.2.3.3. Evaluer, justification à l'appui, le pH du mélange à l'équivalence.

3.3. A $25^\circ C$, on mélange 20 mL de la solution S_a avec 15 mL de solution S_b' .

Déterminer les concentrations molaires des différentes espèces en solution ainsi que le pH de la solution finale.

Données :

1 bar = 10^5 Pa ; constante des gaz parfaits $R = 8,31$ SI ; produit ionique de l'eau à $25^\circ C$: $K_e = 10^{-14}$.

Masses molaires atomiques en $g.mol^{-1}$: $M(Ca) = 40$; $M(O) = 16$; $M(H) = 1$.

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

**SESSION 2022
DUREE : 04 HEURES**

EXERCICE 4 :

L'acide benzoïque ($C_6H_5-CO_2H$) est utilisé en tant que conservateur dans les cosmétiques. L'acide benzoïque est autorisé en bio. Il peut irriter les yeux, la peau, les poumons et le tube digestif, mais ne pose en général pas de problèmes dans les concentrations de la réglementation.

Soient une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $c_B = 0,01 \text{ mol/L}$ et une solution d'acide benzoïque de même concentration $c_A = 0,01 \text{ mol/L}$. On procède aux mélanges ci-après :

- mélange (A) : on mélange 100 cm^3 de la solution d'acide benzoïque avec 50 cm^3 de la solution d'hydroxyde de sodium.
- mélange (B): au mélange (A) on ajoute un volume supplémentaire de la solution d'hydroxyde de sodium de valeur $v = 10 \text{ cm}^3$. Le pH varie de 0,2 unité.
- mélange (C): dans 100 cm^3 d'eau pure à 25°C , on ajoute un volume $v = 10 \text{ cm}^3$ de la solution d'hydroxyde de sodium .

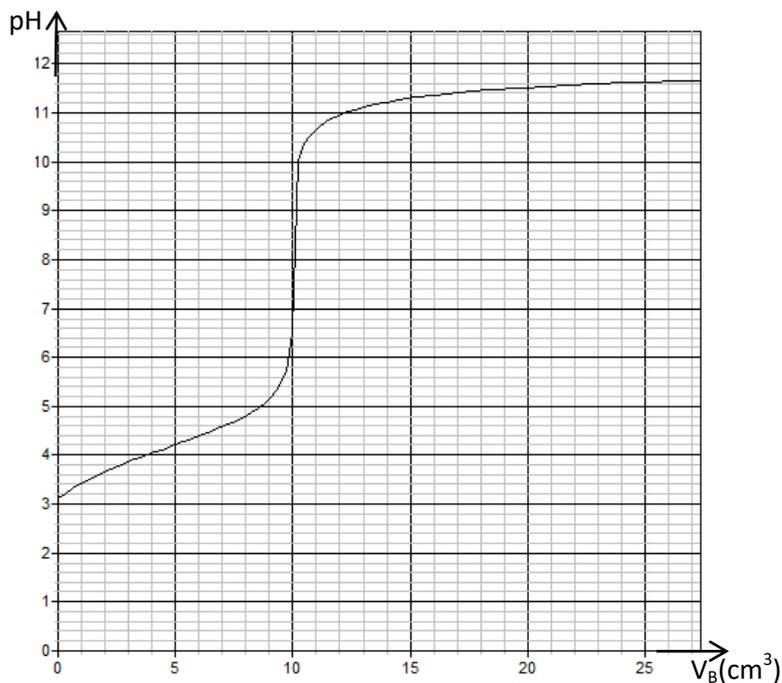
4.1. Quel est le pH du mélange (A) sachant que le pK_a du couple acide benzoïque/ion benzoate est de 4,2 ?

4.2. Dans quel sens varie le pH dans le mélange (B) ? Justifier la réponse. En déduire le pH du mélange (B).

4.3. Quel est le pH du mélange (C) ? De combien varie le pH ?

4.4. Déduire de ces résultats les propriétés caractéristiques du mélange (A). Comment désigner une telle solution ? Quel(s) intérêt(s) présente-t-elle ?

4.5. Pour vérifier la valeur du pK_a du couple acide benzoïque/ion benzoate on procède au dosage d'un volume $V_a = 10 \text{ cm}^3$ de la solution d'acide benzoïque. Ce dosage est réalisé avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire volumique $C_b = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. La courbe de variation du pH du milieu réactionnel est représentée ci-dessous :



4.5.1. Déterminer graphiquement le point d'équivalence et en déduire ses coordonnées.

4.5.2. En quoi la courbe $\text{pH} = f(V_B)$ confirme-t-elle la force de l'acide benzoïque ?

4.5.3. Déterminer graphiquement la valeur du pK_a du couple du couple acide benzoïque/ion benzoate et la comparer à celle donnée théoriquement à la question **4.1**.

4.6. Lors du dosage de la solution (S), on peut repérer le point d'équivalence en utilisant un indicateur coloré.

Parmi les indicateurs colorés suivants, quel est le plus approprié pour repérer le point d'équivalence ? (Justification à l'appui).

Indicateurs colorés	Hélianthine	Rouge de Crésol	Rouge d'Alizarine
Zone de virage	3,1-4,4	7,2-8,8	10,0-12,0

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

**SESSION 2022
DUREE : 04 HEURES**

EXERCICE 5 :

Les acides aminés α -aminés sont des composés organiques azotés qui jouent un rôle important dans le fonctionnement des organismes vivants, en intervenant dans un grand nombre de réactions biochimiques. Les acides α -aminés, en particulier, constituent les matières de base des polypeptides et des protéines qui peuvent intervenir dans les systèmes de régulation et jouer le rôle d'enzymes (catalyseurs biologiques).

On considère un dipeptide obtenu par condensation d'une molécule de glycine (acide 2-amino éthanoïque) et d'une molécule d'un autre acide α -aminé A. La molécule de A ne comporte que des atomes C, O, H et N et possède un seul atome de carbone asymétrique.

5.1. Le dipeptide a une masse molaire qui vaut $M = 146 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

5.1.1. Déterminer les formules semi-développées possibles du dipeptide.

5.1.2. Donner la formule semi-développée de A et son nom dans la nomenclature officielle.

5.1.3. Représenter les deux énantiomères de A à l'aide de la représentation de Fischer en précisant leur configuration.

5.2. On désire obtenir uniquement le dipeptide D_1 dans lequel la glycine est l'acide aminé C-terminal. Ecrire la formule semi-développée de D_1 . Combien d'atome(s) de carbone asymétrique(s) possède le dipeptide D_1 ? Le(s) marquer par un astérisque (C*) sur la formule de D_1 .

5.3. En solution aqueuse, l'acide α -aminé A donne un ion dipolaire appelé Zwitterion qui coexiste avec un cation et un anion en des proportions différentes selon le pH de la solution.

5.3.1. Ecrire les équations des deux réactions du Zwitterion avec l'eau.

5.3.2. Attribuer aux couples acide-base du Zwitterion les valeurs de pK_A : $pK_1 = 2,3$ et $pK_2 = 9,7$.

5.3.3. Quelle est l'espèce prépondérante dans le duodénum (partie initiale de l'intestin grêle, il a un rôle essentiel dans la digestion des aliments et l'assimilation des minéraux par l'organisme) où le pH est voisin de 7,4 ?

5.4. L'acide α -aminé A donne, par décarboxylation, une amine B.

5.4.1. Donner la formule semi-développée et le nom de l'amine B.

5.4.2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'amine B avec l'eau.
Préciser le couple acide/base auquel appartient B.

5.5. On considère une solution aqueuse de l'amine B de concentration initiale C.

5.5.1. En supposant que la valeur de C est telle $[\text{OH}^-] \ll C$, démontrer que le pH de cette solution est donné par la relation : $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \log C)$.

5.5.2. En déduire la valeur du pH d'une solution à $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de l'amine. Le $\text{p}K_a$ du couple acide/base auquel appartient B vaut : $\text{p}K_a = 10,7$