

**EXERCICE 1**

(15 points)

*L'absorption d'alcool a des incidences physiologiques et psychologiques diverses.*

*L'alcool est un dépressur du système nerveux central et agit principalement sur le jugement mais aussi sur les fonctions motrices. Une consommation excessive d'alcool, même de manière occasionnelle, entraîne des lésions irréversibles au cerveau. L'alcool, même à dose modérée, accroît le risque de survenue de plusieurs types de cancers (l'éthanol est classé dans la liste de cancérogènes du groupe 1 du CIRC). L'alcool reste un problème de santé publique majeur dans de nombreux pays du monde. De même, la question de la nocivité de l'éthanol sur les neurones est toujours en suspens.*

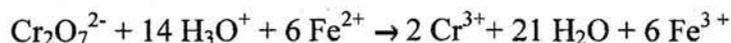
On se propose de réaliser le dosage de l'éthanol contenu dans un échantillon de vin pour en déterminer le degré alcoolique. Le degré alcoolique d'un vin est le volume d'alcool pur (mL), mesuré à une température de 20°C, contenu dans 100 mL de vin.

Le protocole expérimental comporte les trois étapes décrites ci-après.

- **Etape 1** : il faut d'abord isoler l'alcool des autres composés du vin (acides, matières minérales, sucres, esters,...) en réalisant une distillation. On distille 100 mL de vin pendant un temps suffisamment long pour recueillir tout l'éthanol. On introduit le distillat dans une fiole jaugée de 1000 mL que l'on complète jusqu'au trait de jauge par de l'eau distillée. La solution obtenue est notée S.

- **Etape 2** : on introduit  $V_0 = 10$  mL de solution S dans un erlenmeyer puis on ajoute  $V_1 = 20$  mL de solution de dichromate de potassium de concentration  $C = 0,10$  mol/L. Les ions dichromates sont introduits en excès. On ajoute 10 mL d'acide sulfurique concentré. On laisse réagir pendant 30 min. On suppose que tout l'alcool a été oxydé. Couples oxydant / réducteur intervenant :  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$  ;  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 / \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ .

- **Etape 3** : On dose alors les ions dichromate en excès avec une solution de sel de Mohr contenant des ions  $\text{Fe}^{2+}$  tels que  $[\text{Fe}^{2+}] = 5,00 \cdot 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>. Le volume de solution de sel de Mohr nécessaire pour atteindre l'équivalence est  $V_{\text{eq}} = 7,3$  mL. L'équation de la réaction entre les ions fer II et les ions dichromate est :



**1.1.** Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre les ions dichromate et l'éthanol.

**1.2.** Déterminer la quantité de matière  $N_0$  (en mmol) d'ions dichromate contenus dans le volume  $V_1 = 20$  mL de solution de dichromate de potassium.

**1.3.** Déterminer la quantité de matière  $N_1$  (en mmol) d'ions dichromate restant après l'oxydation de l'éthanol. En déduire la quantité de matière  $N_2$  (en mmol) d'ions dichromate ayant réagi avec l'alcool.

**1.4.** Calculer la quantité de matière  $N_E$  (en mmol) d'éthanol contenu dans 1 L de S.

**1.5.** En déduire le degré alcoolique (en °) du vin utilisé.

On donne : masse volumique de l'éthanol :  $\rho = 780$  kg m<sup>-3</sup>.



**EXERCICE 2 (15 points)**

La cinétique chimique est l'étude de la vitesse des réactions chimiques.

Connaître la vitesse des réactions chimiques et être capable de la calculer est de toute première importance dans toutes les applications de la chimie.

On étudie en fonction du temps l'évolution d'un mélange de 100 mL de solution d'acide oxalique de concentration  $C_1 = 0,08 \text{ mol/L}$  et de 100 mL de dichromate de potassium de concentration  $C_2 = 0,02 \text{ mol/L}$ .

Les couples d'oxydo-réduction intervenant dans cette réaction sont :

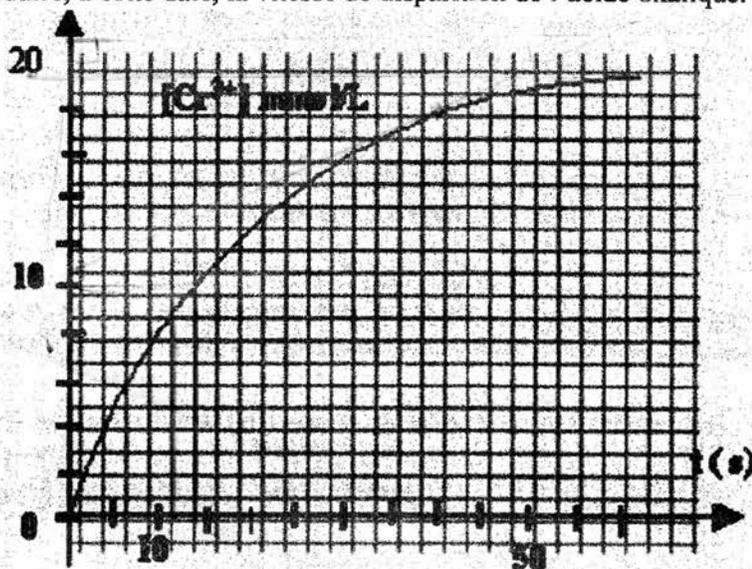


**2.1.** Ecrire l'équation bilan de cette réaction (en faisant apparaître l'ion oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$ )

**2.2.** Les réactifs sont-ils dans les proportions stœchiométriques ? Justifier la réponse.

**2.3.** La température étant maintenue constante, on suit la concentration des ions  $\text{Cr}^{3+}$  formés au cours de la réaction (courbe ci-dessous).

Déterminer graphiquement la vitesse de formation des ions  $\text{Cr}^{3+}$  (en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) à la date 40 s. En déduire, à cette date, la vitesse de disparition de l'acide oxalique.



**2.4.** Déterminer par le calcul la valeur limite de la concentration des ions  $\text{Cr}^{3+}$  en mol/L.

**2.5.** En déduire le temps de demi-réaction.

**EXERCICE 3 (20 points)**

Amines, amides, acides aminés et autres sont des composés organiques azotés qui jouent un rôle important dans le fonctionnement des organismes vivants, de l'être humain en particulier, en intervenant dans un grand nombre de réactions biochimiques. Les acides  $\alpha$ -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).

**3.1.** Ecrire la formule générale d'une amine primaire et celle d'un acide  $\alpha$ -aminé.

**3.2.** Un acide  $\alpha$ -aminé A donne, par décarboxylation, une amine primaire B de masse molaire  $31 \text{ g.mol}^{-1}$ . Donner la formule semi-développée et le nom de l'amine primaire B.

En déduire la formule semi-développée et le nom de l'acide  $\alpha$ -aminé A.

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

**3.4.** On considère une solution aqueuse de l'amine B de concentration initiale C. En supposant que la valeur de C est telle  $[OH^-] \ll C$ , démontrer que le pH de cette solution est donné par la relation :  $pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log C)$ .

En déduire la valeur du pH d'une solution à  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  de l'amine.

Le pKa du couple acide/base auquel appartient B vaut :  $pK_a = 10,7$

**3.5.** On désire synthétiser un dipeptide D à partir de l'acide  $\alpha$  - aminé A et de l'alanine. Le groupe amine de l'alanine est bloqué lors de cette synthèse. Ecrire l'équation-bilan de la synthèse du dipeptide D en mettant en évidence la liaison peptidique.

On donne la formule de l'alanine:  $\text{CH}_3\text{---CH---C---OH}$   
 $\quad\quad\quad | \quad\quad\quad ||$   
 $\quad\quad\quad \text{NH}_2 \quad\quad\quad \text{O}$

#### EXERCICE 4

(25 points)

En chimie, les acides carboxyliques R-COOH constituent avec les acides sulfoniques R-SO<sub>3</sub>H les deux types d'acides de la chimie organique. On les trouve de manière abondante dans la nature, sous la forme d'acides gras (lipides) et ils sont très importants en chimie industrielle.

**4.1.** Donner les formules semi-développées et les noms des isomères acides carboxyliques et esters de formule brute C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>.

**4.2.** On dissout m = 1,48 g d'un acide carboxylique (de formule C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>COOH) dans 1 L d'eau ; on obtient une solution aqueuse d'acide de concentration C<sub>a</sub>. On en prélève V<sub>a</sub> = 20 mL, on ajoute progressivement un volume V d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire C<sub>b</sub> = 0,05 mol/L et on mesure le pH obtenu. On note V<sub>E</sub> le volume nécessaire pour obtenir l'équivalence.

**4.2.1.** Donner l'expression de la constante d'acidité du couple acido-basique C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>COOH / C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>COO<sup>-</sup>.

**4.2.2.** Ecrire l'équation chimique de la réaction entre l'acide C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>COOH et les ions HO<sup>-</sup>

**4.3.** Pour un volume V < V<sub>E</sub>

**4.3.1.** Exprimer K<sub>a</sub> en fonction de h = [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>], C<sub>a</sub>, C<sub>b</sub>, V<sub>a</sub>, V.

**4.3.2.** Quelle relation lie V<sub>E</sub> à C<sub>a</sub>, C<sub>b</sub>, V<sub>a</sub>?

**4.4.** On pose y = h V.

**4.4.1.** Etablir la relation donnant y en fonction de K<sub>a</sub>, V<sub>E</sub> et V.

**4.4.2.** Recopier le tableau suivant et le compléter :

V (mL)	1	3	5	7
pH	4,02	4,65	5,09	5,72
h				
y				

**4.4.3.** Tracer y en fonction de V.

**4.4.4.** Déduire de cette courbe les valeurs de V<sub>E</sub> et de K<sub>a</sub>. Calculer C<sub>a</sub> et pK<sub>a</sub>.

**4.4.5.** Calculer la masse molaire M de cet acide.

Quelles sont sa formule et son nom ?

#### EXERCICE 5

(25 points)

La vitamine C ou acide ascorbique est vendue en pharmacie sous forme de comprimés.

On cherche à retrouver dans l'exercice les valeurs de la masse m de vitamine C dans un comprimé et du pK<sub>a</sub> du couple acide / base correspondant.

Données à 25°C :

masse molaire de l'acide ascorbique : 176 g/mol ; pK<sub>a</sub> = 4

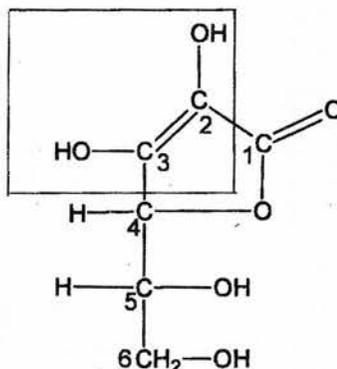
masse d'acide ascorbique dans un comprimé : 500 mg d'après le fabricant

concentration de la soude utilisée : C<sub>b</sub> = 0,02 mol/L

indicateur coloré	teinte acide	zone de virage	teinte basique
rouge de méthyle	rouge	4,2 - 6,2	jaune
rouge de crésol	jaune	7,2 - 8,8	rouge
hélianthine	rouge	3,1 - 4,4	jaune

### I La molécule d'acide ascorbique

La formule brute de l'acide ascorbique est  $C_6H_8O_6$ , sa formule semi-développée est la suivante :



Les groupes encadrés correspondent à des fonctions énols.

- 5.1.** Reproduire la formule de la molécule, entourer les autres groupes fonctionnels oxygénés, nommer les fonctions correspondantes.
- 5.2.** Donner la définition d'un atome de carbone asymétrique. La molécule possède-t-elle un ou plusieurs atomes de carbones asymétriques ? Si oui, préciser le ou les numéros correspondant ?

### II. Manipulation

Le comprimé écrasé est dissout dans un peu d'eau dans un bécher. Le contenu du bécher est transvasé dans une fiole jaugée de volume  $V=100$  mL. On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, la solution obtenue est notée S. On prélève un volume  $V_a = 10$  mL de la solution S, on le verse dans un bécher et on ajoute 20 mL d'eau distillée.

Le dosage pH-métrique par une solution d'hydroxyde de sodium donne les résultats représentés par le document de la page suivante.

L'acide ascorbique est représenté par la formule simplifiée AH.

- 5.3.** Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage.
- 5.4.** Calculer la constante de réaction et conclure.
- 5.5.** Déterminer le point équivalent en indiquant la méthode utilisée.

Quelles sont les espèces chimiques majoritaires à l'équivalence ?

Justifier le caractère basique à l'équivalence.

- 5.6.** Déterminer la concentration molaire  $C_a$  en acide ascorbique de la solution S.

En déduire la masse de vitamine C contenue dans un comprimé.

Calculer l'écart relatif avec la valeur indiquée par le fabricant et conclure.

- 5.7.** En utilisant la courbe déterminer, en précisant la méthode, le pKa du couple acide / base correspondant à l'acide ascorbique et comparer avec le résultat fourni.

- 5.8.** Pourquoi ajoute-t-on de l'eau dans la solution S au moment du dosage ?

Cela a-t-il une influence sur le volume de soude versé à l'équivalence ? Justifier.

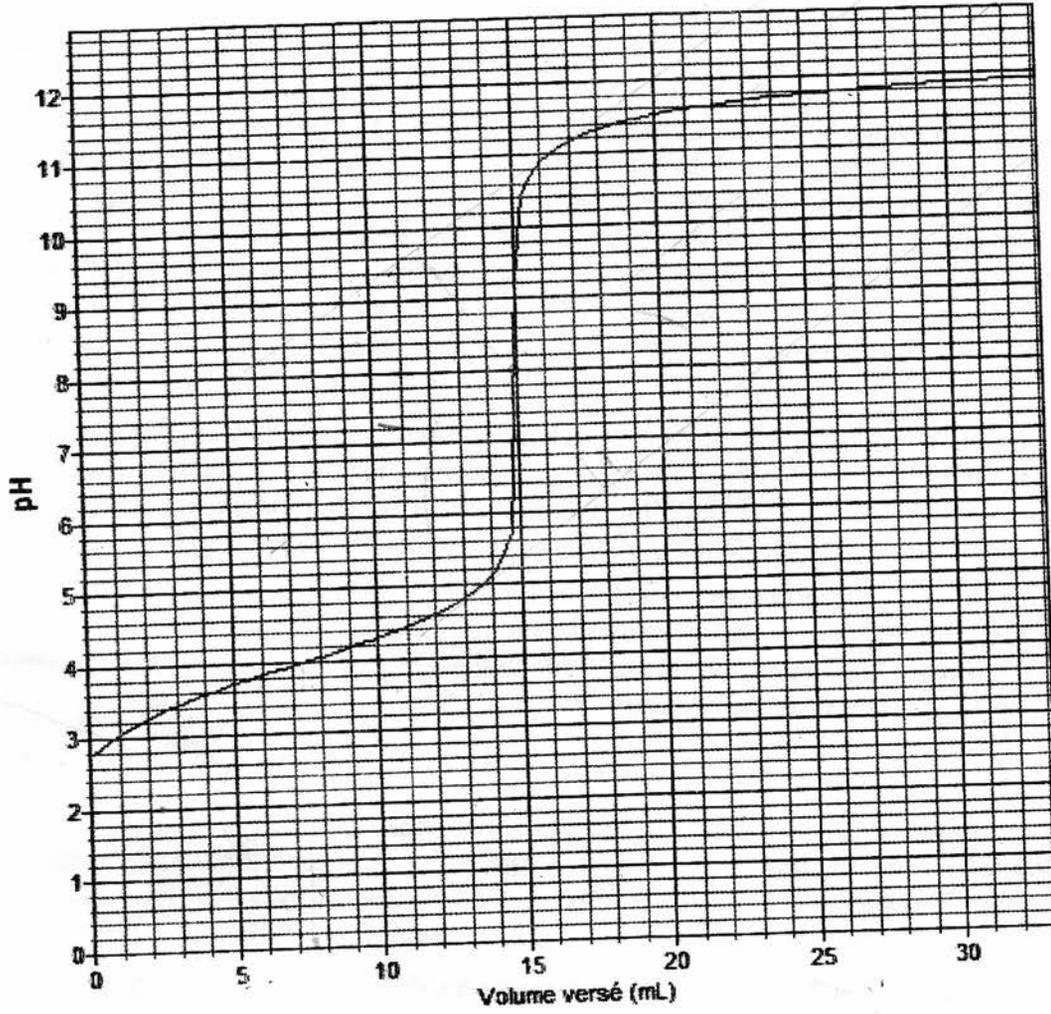
- 5.9.** Un élève veut refaire le dosage sans utiliser de pH-mètre. Il réalise un dosage colorimétrique.

Quel est le rôle de l'indicateur coloré ?

Lequel doit-il choisir parmi ceux proposés ? Justifier.

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

Courbe de l'exercice 5



5