| Ecole Militaire de Santé du Sénégal | CONCOURS EMS-2024<br>EPREUVE DE CHIMIE |
|---|---|
| Durée : 04 Heures | SUJET N°1 |

**EXERCICE 1 :** **(25 points)**

*Les alcools jouent un rôle crucial dans la chimie en tant que réactifs, solvants, produits chimiques intermédiaires, et ingrédients dans de nombreux domaines industriels et scientifiques. Leur polyvalence et leur réactivité en font des composés fondamentaux dans la chimie organique et inorganique.*

*Les alcools ont des propriétés réductrices, c'est à dire qu'ils peuvent s'oxyder en présence d'oxydants particuliers, dont les plus utilisés pour les alcools sont : le dichromate de potassium, et le permanganate de potassium.*

*L'oxydation d'un alcool conduit à des composés différents suivant que l'on a affaire à des dérivés primaires, secondaires ou tertiaires.*

On considère un alcène A de formule générale $C_nH_{2n}$. Son hydratation conduit, entre autres, à un produit organique oxygéné B à chaine carbonée ramifiée.

On introduit dans un tube, un mélange équimolaire de 7,4 g du produit B et 0,1 mol d'acide éthanoïque (ou acide acétique). Le tube est scellé et chauffé.

**1.1.** Comment nomme-t-on la réaction qui se produit ? Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?

**1.2.** Après plusieurs jours, l'acide restant est isolé puis dosé par une solution molaire d'hydroxyde de sodium. Il faut utiliser un volume $V$ = 33 mL de cette solution pour atteindre le point d'équivalence.

**1.2.1.** Calculer le pourcentage du composé B estérifié ?

**1.2.2.** Déterminer la formule brute de B.

**1.2.3.** Sachant que la limite d'estérification, pour un mélange équimolaire acide éthanoïque – alcool, est environ 67% si l'alcool est primaire, 60% si l'alcool est secondaire et 2% à 5% si l'alcool est tertiaire, identifier le composé B en donnant sa formule semi-développée et son nom, ? Justifier la réponse.

**1.2.4.** Ecrire la formule semi-développée de l'alcène A et donner son nom.

**1.3.** Le composé B est oxydé par un excès d'une solution de dichromate de potassium $(2K^+ + Cr_2O_7^{2-})$ en milieu acide. Il se forme un composé organique E.

**1.3.1.** Donner la fonction chimique de E.

**1.3.2.** Ecrire la formule semi-développée de E et donner son nom.

**1.3.3.** Ecrire l'équation de l'oxydation ménagée de B par le dichromate de potassium en milieu acide.

**1.3.4.** On chauffe un mélange équimolaire de E avec de l'oxyde de phosphore($P_4O_{10}$). Donner la formule semi-développée et nommer le composé organique obtenu.

**Données :**

**Masses molaires atomiques en g.mol$^{-1}$ : M(C) = 12 ; M(H) = 1 ; M(O) = 16 ; Couple redox : $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$**

**EXRCICE 2 :**

*Les acides carboxyliques sont des composés organiques d'une grande importance en chimie. Leur réactivité et leur capacité à former des dérivés en font des composés fondamentaux dans de nombreux domaines de la chimie et de l'industrie.*

*Les acides carboxyliques sont, dans des proportions variables, irritants pour les muqueuses. Certains possèdent des propriétés toxiques pour l'œil (acide formique), pour l'épithélium olfactif (acide acrylique) ou le rein (acide oxalique).*

Un groupe d'élèves trouve dans le laboratoire de chimie de leur lycée, une bouteille contenant une substance solide blanche d'acide carboxylique noté $C_nH_{2n+1} - COOH$.

**2.1.** Ils préparent une solution de cet acide carboxylique de concentration molaire C = 6,12.10$^{-2}$ mol.L$^{-1}$. La mesure du pH de cette solution donne la valeur 3(pH=3). Pour préparer la solution d'acide carboxylique, ils dissolvent une masse m de l'acide dans un volume d'eau pure.

**2.1.1.** Justifier la force de cet acide.

**2.1.2.** Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre l'acide carboxylique et l'eau. Quels sont les couples acide/base mis en jeu ?

**2.1.3.** Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans la solution et en déduire le $pK_A$ du couple de l'acide carboxylique.

d'identifier cet acide carboxylique, le groupe d'élèves décide de préparer une solution en dissolvant successivement des masses m de cet acide carboxylique de masse molaire M dans un volume V = 1 L d'eau pure. On négligera la variation de volume consécutive à la dissolution de cet acide carboxylique. A l'aide d'un pH-mètre, ils mesurent les différentes valeurs du pH de la solution d'acide de concentration molaire C.
Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous.

| pH | 3,3 | 3,28 | 3,19 | 3,13 | 3,08 | 3,04 | 3,01 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\ell og(m)$ | -0,04 | 0,00 | 0,18 | 0,30 | 0,4 | 0,48 | 0,54 |

**2.2.1.** En faisant les approximations nécessaires, montrer que le pH de la solution s'écrit sous la forme : $pH = \frac{1}{2}(pka - \ell ogC)$. En déduire l'expression du pH de la solution en fonction de $pK_A$, m, M et V.

**2.2.2.** Tracer la courbe pH = $f(\ell og(m))$.
Echelle : abscisse : 1 cm pour 0,05 unité de $\ell og(m)$; ordonnée : 1 cm pour 0,25 unité de pH.

**2.2.3.** Montrer, à partir de la courbe, que le pH peut se mettre sous la forme : pH = αlog(m) + β
α et β sont des constantes dont on déterminera graphiquement les valeurs.

**2.2.4.** Déduire des questions précédentes une valeur approchée de la masse molaire M de cet acide carboxylique.

**2.2.5.** Déterminer la formule brute de l'acide carboxylique, puis en déduire sa formule semi-développée et son nom.

**2.3.** Cet acide carboxylique peut être obtenu par oxydation ménagée d'un alcool A en présence d'un excès permanganate de potassium ($K^+$ ; $MnO_4^-$) en milieu acide.

**2.3.1.** Donner la formule semi-développée, le nom et la classe de A.

**2.3.2.** Ecrire l'équation-bilan de l'oxydation de l'alcool A. On donne le couple redox $MnO_4^-/Mn^{2+}$

**2.4.** Le traitement de l'acide carboxylique par le N-éthylpropan-2-amine conduit à un composé B qui, chauffé à 210°C se déshydrate pour donner un composé C.

**2.4.1.** Ecrire les équations-bilans de ces deux réactions.

**2.4.2.** Donner la fonction chimique du composé C et son nom.

## EXERCICE 3: (25 points)

**On donne : Masses molaires en g/mol : M(H) = 1 ; M(C) = 12 ; M(N) = 14 ; M($C\ell$) = 35,5.**
**Constante des gaz parfaits : R = 0,082 L.atm.mol$^{-1}$.K$^{-1}$**

*La cinétique chimique est utilisée dans de nombreux domaines pratiques, tels que la conception de médicaments, la fabrication de produits alimentaires, la production d'énergie, la conception de matériaux et bien plus encore. Elle est également utilisée dans des domaines interdisciplinaires tels que la biologie, la géologie et l'ingénierie.*
*La cinétique chimique est l'étude de la vitesse des réactions chimiques. Elle consiste à suivre l'évolution d'une réaction chimique (formation d'un produit, disparition d'un réactif) en fonction du temps.*
*La cinétique chimique est d'une importance fondamentale dans de nombreux aspects de la chimie et de la vie quotidienne.*

Le chlorure de benzène diazonium se décompose dès que la température est supérieure à 10° C selon l'équation-bilan : $C_6H_5N_2C\ell \rightarrow C_6H_5C\ell + N_2$ (gaz)
Le diazote formé, très peu soluble dans l'eau, se dégage. La mesure du volume X de diazote dégagé à température et pression constantes permet de suivre la cinétique de la réaction. On utilise un volume

| t(s) | 150 | 300 | 450 | 600 | 750 | 900 | 1050 | 1200 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| X(mL) | 14,4 | 24,0 | 31,8 | 39 | 45,0 | 50,0 | 53,4 | 55,3 |
| $[C_6H_5N_2C\ell]$(mol/L) | | | | | | | | |

V = 35 mL d'une solution de chlorure de benzène diazonium de masse volumique $\rho$ = 11,25 $g.L^{-1}$ à la température de 17° C et sous la pression P = 1 atm.

**3.1.** Rappeler l'équation d'état des gaz parfaits. Puis calculer le volume molaire $V_M$ d'un gaz, supposé parfait, dans les conditions de l'expérience.

**3.2.** Montrer que la concentration $[C_6H_5N_2C\ell]$ de la solution de chlorure de benzène diazonium restant à chaque instant est donnée en fonction de x par la relation : $[C_6H_5N_2C\ell]$ = 0,08 – 1,2 X avec X volume de $N_2$ dégagé en litre.

**3.3.** Compléter le tableau ci-dessous et tracer le graphe de la concentration $[C_6H_5N_2C\ell]$ en fonction du temps.

**3.4.** Définir puis déterminer le temps de demi-réaction $\tau$.

**3.5.** Calculer le volume X de diazote dégagé à la date $\tau$.

**3.6.** Définir la vitesse instantanée de disparition du chlorure de benzène diazonium puis la déterminer aux dates $t_1 = \tau$ et $t_2$ = 0,25 h.

**3.7.** Quel facteur cinétique explique la variation de vitesse entre $t_1$ et $t_2$ ?

**3.8.** En supposant que la decomposition du chlorure de benzène diazonium est une réaction totale, déterminer le volume de diazote formé au bout d'un temps infini.

**EXERCICE 4:** **(25 points)**

*Le phosphore est un élément qui joue un rôle important dans l'organisme. Dans l'organisme, la quasi-totalité du phosphore est combinée à l'oxygène et forme le phosphate. Il est également utilisé comme constituant structurel de plusieurs substances importantes, dont celles qui sont employées par les cellules pour la production d'énergie, les membranes cellulaires et la synthèse de l'ADN (acide désoxyribonucléique).*

*L'organisme puise le phosphate dans les aliments et l'élimine dans l'urine et parfois dans les selles.*

Le phosphore des milieux biologiques, tels que sérum et urine, est sous forme de sels de l'acide orthophosphorique $H_3PO_4$, ayant comme pKa : $pka_1$ = 2,1 ; $pka_2$ = 7,2 et $pka_3$ = 12,3.

**4.1.** Ecrire les trois couples acide-base présents lors des dissociations acides de l'acide orthophosphorique. Nommer les diverses formes ioniques.

**4.2.** A partir de diagrammes de prédominance des trois couples, indiquer, en fonction du pH, quelles sont les formes majoritaires.

**4.3.** Sachant que le sérum a un pH de 7,35 et l'urine un pH voisin de 6, indiquer les formes ioniques prédominantes présentes à ces pH.

**4.4.** Calculer, pour le couple $H_3PO_4/H_2PO_4^-$ , les proportions des différentes formes pour les pH suivants : pH = pKa ; pH = pKa – 1 ; pH = pKa – 2 ; pH = pKa + 1 ; pH = pKa + 2.

**4.5.** Dans la zone de pH compris entre 6 et 8, il est possible d'utiliser comme solution tampon un mélange de mono et de dihydrogénophosphate de sodium (ou potassium).

Calculer le volume théorique de solution de $Na_2HPO_4$ à 0,1 M qu'il faut mélanger à 250 mL de $NaH_2PO_4$ à la même concentration pour obtenir la solution tampon phosphate au pH de l'eau du robinet. On donne pH (de l'eau du robinet) = 6,5.

**EXERCICE 5 :** **(25 points)**

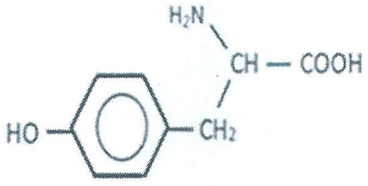
| Ecole Militaire de Santé du Sénégal | CONCOURS EMS-2024<br>EPREUVE DE CHIMIE |
|---|---|
| Durée : 04 Heures | SUJET N°1 |

*La tyrosine est l'un des composés organiques participant à la biosynthèse des protéines. Elle intervient dans la synthèse de la mélanine, le pigment naturel de la peau et des cheveux. Elle est considérée comme un antioxydant et a aussi une action sur la dépression ou l'anxiété.*

Dans ce qui suit, on se propose de retrouver la formule brute de la tyrosine que l'on peut noter $C_xH_yO_zN_t$ et d'étudier quelques-unes de ses propriétés chimiques.

**5.1.** La combustion de 648 mg de tyrosine donne 1,42 g de dioxyde de carbone et 354 mg d'eau. A partir des résultats de cette combustion, calculer les pourcentages massiques de carbone et d'hydrogène dans la tyrosine. En déduire la formule brute de la tyrosine sachant que sa molécule contient un seul atome d'azote et que sa masse molaire est de 181 $g.mol^{-1}$.

**5.2.** La formule semi-développée de la tyrosine est écrite ci-dessous :




Recopier la formule et encadrer le groupe fonctionnel caractéristique des acides α-aminés présent dans la molécule de tyrosine.

**5.3.** Dans la suite on adopte pour la formule semi-développée de la tyrosine l'écriture simplifiée R $-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ et on suppose que le groupement R ne participe à aucune réaction.

**5.3.1.** Montrer que la molécule de tyrosine est chirale puis donner les représentations de Fischer des configurations L et D de la tyrosine.

**5.3.2.** En solution aqueuse, la tyrosine existe sous la forme d'un Amphion. Ecrire la formule semi-développée de l'amphion et indiquer les couples acide/base qui lui correspondent. Attribuer les pka ($pKa_1 = 2,2$ et $pka_2 = 9,1$ )aux couples correspondant.

**5.3.3.** En solution aqueuse, il existe une valeur de pH appelé pH du point isoélectrique, notée $pH_i$, où la concentration de l'amphion est maximale. Les pka des couples acide/base associés à l'amphion ont les valeurs $pKa_1 = 2,2$ et $pka_2 = 9,1$. Etablir la relation entre $pH_i$, $pKa_1$ et $pka_2$. En déduire la valeur de $pH_i$ pour la tyrosine.

**5.3.4.** On désire synthétiser un dipeptide à partir de la tyrosine et de l'alanine de formule : $CH_3 - CH(NH_2) - COOH$.

**5.3.4.1.** Indiquer le nombre de dipeptides qu'on peut théoriquement obtenir à partir d'un mélange de tyrosine et d'alanine.

**5.3.4.2.** Indiquer les différentes étapes de la synthèse du dipeptide tyrosine-alanine où la tyrosine est N-terminal.

**5.3.4.3.** Ecrire l'équation de la réaction de la synthèse du dipeptide.

**On donne les masses molaires en $g.mol^{-1}$: M(O) = 16 ; M(N) = 14 ; M(C) = 12 ; M(H) =1.**

**FIN DU SUJET**