EPREUVE DE CHIMIE

EXERCICE 1 :

Le carboxylate d'ammonium est un sel azoté obtenu par réaction de l'ammoniac avec un acide carboxylique. Certains peuvent être utilisés comme réactif chimique, agent dégivrant, agent de dosage analytique, agent de préservation ou encore agent d'unisson en teinture et impression des textiles.

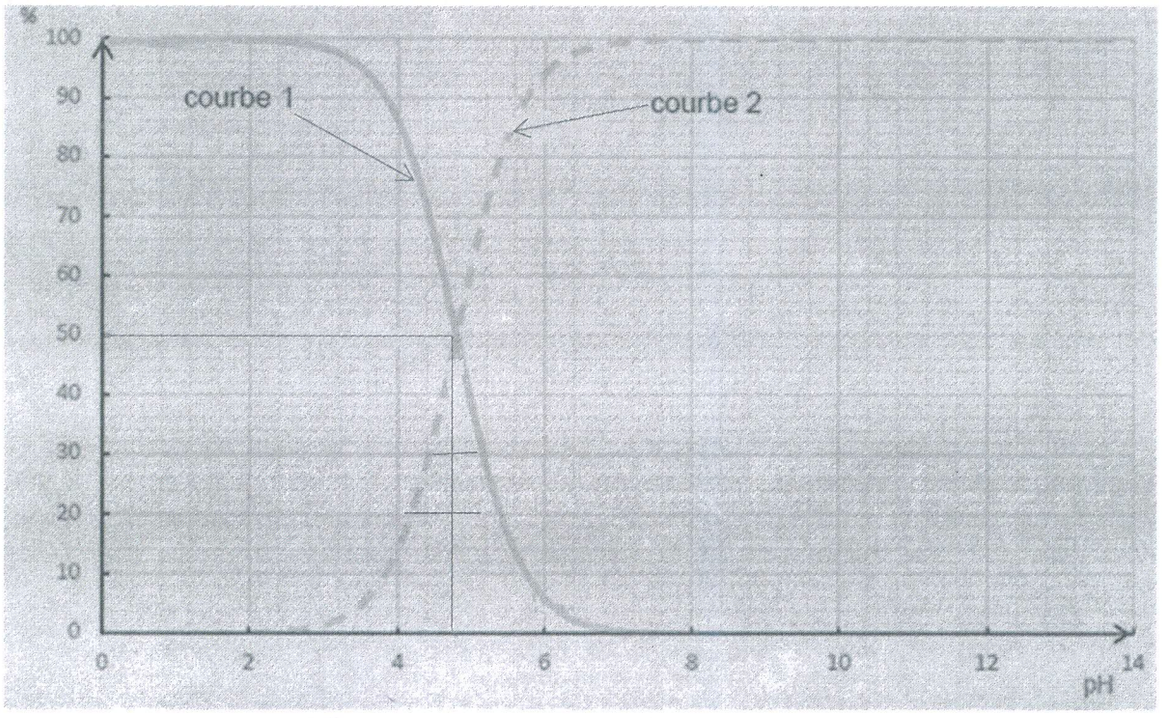
1.1. On considère le composé organique A de formule semi-développée :
$(CH_3 - CH_2 - CO_2^- + NH_4^+)$

1.1.1. Donner le nom du composé A.
1.1.2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui a servi à la synthèse de A.
1.1.3. Le chauffage de A permet d'obtenir un corps A'.
Ecrire l'équation bilan de la transformation de A en A'
1.2. Le corps A est obtenu à partir d'un composé organique B.
Donner la formule semi-développée et le nom de B.
1.3. Le corps B réagit avec le propan-2-ol pour donner un corps organique D.
Ecrire l'équation-bilan de cette réaction. Indiquer le nom et les caractéristiques de cette réaction.
1.4. Le corps D peut être obtenu à partir de corps organiques F_1 et F_2 suivant une réaction totale avec le propan-2-ol.
1.4.1. Donner les formules semi-développées possibles de F_1 et F_2 et leurs noms.
1.4.2. Ecrire les équations-bilan possibles des réactions et indiquer leurs caractéristiques.
1.4.3. La réaction de F_1 ou F_2 avec le propan-2-ol pour obtenir D a été réalisée avec un mélange de n = 0,3 mol de propan-2-ol et de 39 g de F_1 ou F_2 en excès. Identifier F_1 et F_2.
1.4.4. Le corps D formé réagit avec une solution d'hydroxyde de potassium ($K^+ + OH^-$) pour donner un corps organique E.
1.4.4.1. Ecrire l'équation-bilan de cette réaction. Indiquer le nom et les caractéristiques de cette réaction.
1.4.4.2. Déterminer la masse de E obtenu sachant que le rendement de cette réaction est de 60%.
M en g.mol^{-1} : M(C) = 12 ; M(H) = 1 ; M(O) = 16 ; M(K) = 39 ; M(N) = 14 ; M(Cl) = 35,5.

EXERCICE 2 :

L'acide caprique est un acide gras utilisé pour préparer des graisses, des colorants ou encore des lubrifiants. Il est abondant dans les huiles tropicales comme l'huile de noix de coco et l'huile de palmiste. L'acide caprique est, entre autres, responsable de bienfaits pour la santé attribués à l'huile de coco.

Cet exercice propose d'étudier la structure et les propriétés acido-basiques de l'acide caprique de formule brute $C_{10}H_{20}O_2$ et de vérifier, par un titrage, que le lait de chèvre en contient environ trois fois plus que le lait de vache. Un volume de 100 mL de lait de vache contient environ 0,09 g d'acide caprique (sous ses différentes formes acido-basiques).
2.1. Qu'est-ce qu'un acide gras ?
2.2. Calculer la masse molaire de l'acide caprique.
2.3. Par souci de simplification, l'acide caprique sera noté R-COOH dans la suite de l'exercice.
Définir un acide au sens de la théorie de Brönsted. Justifier que l'acide caprique possède des propriétés acido-basiques et donner le couple acide/base auquel il appartient.
2.4. Un producteur de lait souhaite connaître sous quelle forme, acide ou basique, est présent l'acide caprique dans le lait de chèvre. Une mesure du pH de ce lait indique la valeur de 6,0.
Les quantités des formes acide et basique de l'acide caprique, en solution aqueuse, dépendent du pH de la solution. A 25 °C, les proportions de ces espèces en fonction du pH sont données par les courbes de la figure suivante.



2.4.1. Identifier la courbe correspondant à l'acide caprique et celle correspondant à l'autre forme du couple puis déterminer la valeur du pK_a de ce couple en explicitant votre démarche.

2.4.2. En déduire la forme acide ou basique de l'acide caprique présente majoritairement dans le lait de chèvre.

2.4.3. Une espèce chimique est considérée comme négligeable devant une autre si sa concentration molaire est au moins 100 fois inférieure à l'autre. Dans le cas du lait de chèvre, peut-on négliger une des formes acide ou basique de l'acide caprique devant l'autre ? Justifier la réponse.

2.5. L'acide caprique et sa base conjuguée contenu dans le lait de chèvre ont été extraits. On obtient une solution aqueuse notée S de même pH que le lait de chèvre.

Il est possible de réaliser le titrage de l'espèce majoritaire contenue dans 10,0 mL de solution S par une solution titrante de concentration molaire égale à $1{,}00.10^{-2}$ mol.L^{-1} . Pour cela, on dispose de deux solutions titrantes :

- une solution aqueuse d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + C\ell^-$) ;
- une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($Na^+ + HO^-$).

2.5.1. Choisir la solution titrante qui convient en justifiant votre choix et écrire l'équation-bilan de la réaction support du titrage.

2.5.2. Définir l'équivalence acido-basique et écrire la relation entre les quantités de matière des espèces chimiques mises en jeu dans ce dosage du lait.

2.5.3. On obtient lors du titrage un volume de solution titrante versée à l'équivalence égal à 14,1 mL. Calculer le nombre de mol de $RCOO^-$ et celui de RCOOH contenus dans le lait de chèvre

2.5.4. Calculer la masse totale de $RCOO^-$ et de RCOOH contenue dans le lait de chèvre. Le lait de chèvre contient-il bien trois fois plus d'acide caprique (sous ses différentes formes acido-basiques) que le lait de vache ?

EXERCICE 3 :

La glycine et l'alanine sont deux acides aminés impliqués dans la synthese des protéines.

Les polypeptides et les protéines sont des macromolécules résultant de l'association d'un grand nombre d'acides aminés par formation de liaisons peptidiques. Ces substances biologiques ont un rôle essentiel dans les cellules vivantes.

On rappelle la formule semi-développée d'un acide α-aminé : $R\text{-}CH(NH_2)\text{-}CO_2H$.

3.1. Quelles sont les différentes fonctions chimiques présentes dans la molécule d'un acide α-aminé ?

3.2. L'alanine est l'acide α-aminé le plus simple possédant un carbone asymétrique.

3.2.1. Ecrire sa formule semi-développée et donner son nom en nomenclature systématique.
3.2.2. En biochimie on préfère utiliser la représentation de Fischer pour ces molécules.
Représenter les différents stéréisomères de l'alanine avec la représentation de Fischer et préciser les configurations (L, D) des énantiomères.
3.2.3. Dans les protéines naturelles on rencontre la L-alanine. Rappeler la signification du mot Lévogyre.
3.3. La glycine (ou acide 2-aminoéthanoïque) se trouve essentiellement sous forme de zwitterion ou amphion H_3N^+-CH_2-COO^- noté $A^{\pm}$.
3.3.1. Ecrire les équations des deux réactions du zwitterion avec l'eau en mettant en évidence les couples acido-basiques de **pK_{a1} = 2,4 et pK_{a2} = 9,7**.
3.3.2. Proposer un diagramme de prédominance des espèces d'une solution aqueuse de glycine de concentration 0,10 mol.L^{-1}; calculer la valeur du pH de cette solution.
3.4. Lorsqu'on fait réagir deux acides α aminés, il se forme une liaison peptidique entre deux acides aminés après élimination d'une molécule d'eau.
On mélange de la glycine et de l'alanine dans le but de préparer le dipeptide Gly-Ala. On analyse le milieu réactionnel à la fin de la réaction en couplant plusieurs techniques d'analyses comme la RMN, l'électrophorèse et la chromatographie sur couche mince. Ces analyses révèlent notamment que trois autres dipeptides sont formés en plus de Gly-Ala initialement souhaité.
3.4.1. Ecrire l'équation de la réaction conduisant à la formation du dipeptide Gly-Ala.
3.4.2. Donner les formules semi-développées des autres dipeptides formés et les nommer.

EXERCICE 4 :

On se propose d'étudier la réaction de synthèse de l'iodure d'hydrogène (HI) dont l'équation-bilan s'écrit : $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2\ HI$.
Pour ce faire, on dispose de quatre ballons de 1 L contenant respectivement 0,5 mmol de diiode (I_2) et 5 mmol de dihydrogène (H_2) et maintenus à 350°C dans une étuve. A différents instants, les ballons sont retirés puis refroidis aussitôt. On dose alors le diiode restant dans chaque ballon par une solution de thiosulfate de sodium $(2Na^+ + S_2O_3^{2-})$ de concentration molaire C = 50 mmol.L^{-1} en présence d'empois d'amidon.
4.1. Pourquoi utilise-t-on dans ce dosage de l'empois d'amidon ?
4.2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction du dosage du diiode par le thiosulfate.
On donne les potentiels rédox standards des deux couples mis en jeu :
$E^0(I_2 / I^-)$ = **0,53 V** ; $E^0(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-})$ = **0,08 V**
4.3. Montrer que le nombre de mole d'iodure d'hydrogène n = 10^{-3} – CV où C est la concentration et V volume de la solution de thiosulfate versé.
4.4. Les résultats des différents dosages sont consignés dans le tableau ci-dessous.

Ballon	n°1	n°2	n°3	n°4
t (min)	50	100	150	200
V (mL)	16,6	13,7	11,4	9,4
n (mol)				

4.4.1. Compléter le tableau précédent en calculant le nombre de mol (n) de HI.
4.4.2. Tracer la courbe donnant les variations du nombre de mole d'iodure d'hydrogène (n) formé en fonction du temps. Echelle : 1 cm → 20 min et 1 cm → 0,5.10^{-4} mol.

4.4.3. Définir la vitesse instantanée de formation de l'iodure d'hydrogène. Déterminer sa valeur à la date t = 75 min.

4.4.4. Déterminer le temps de demi-réaction, puis calculer la valeur de la vitesse instantanée de formation de l'iodure d'hydrogène à cette date.

4.4.5. Comment évolue la vitesse instantanée de formation de l'iodure d'hydrogène au cours du temps. Justifier.

EXERCICE 5 :

Un alcool A, à chaine carbonée saturée renferme en masse 4,8 fois plus de carbone que d'hydrogène.

5.1. Trouver sa formule brute.

5.2. Ecrire les formules semi-développées possibles de A et les nommer.

5.3. L'un des isomères de A noté (A_1) subit une oxydation ménagée par une solution aqueuse de permanganate de potassium, en milieu acide et donne un corps B qui réagit avec la 2,4-DNPH mais est sans action sur le réactif de Schiff.

5.3.1. Identifier l'alcool A_1 en précisant son nom et sa classe.

5.3.2. Quelles sont la fonction chimique et la formule semi-développée du corps B ?

5.3.3. Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation ménagée de A_1 par le permanganate. On donne les deux couples MnO_4^-/Mn^{2+} ; $C_nH_{2n}O/C_nH_{2n+2}O$

5.4. Dans un tube placé à une température constante, et en présence de traces d'acide sulfurique, on introduit un volume V_1 = 0,459 mL de l'alcool A_1 et un volume V_2 =0,286 mL d'acide éthanoïque (acide acétique).

5.4.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui se déroule dans le tube. Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?

5.4.2. La réaction est-elle stœchiométrique ? Justifier votre réponse.

5.4.3. On attend suffisamment longtemps pour considérer que la réaction n'évolue plus et on dose l'acide restant par une solution décimolaire d'hydroxyde de sodium ($Na^+ + OH^-$).
L'équivalence est atteinte après qu'on ait versé 20 mL de la solution basique.
Calculer le pourcentage d'acide éthanoïque estérifié.

5.4.4. En déduire la masse du produit organique formé.

Données :

Masse volumique de l'alcool A_1 : ρ_1 = 0,807 g.mL^{-1}.

Masse volumique de l'acide éthanoïque : ρ_2 = 1,05 g.mL^{-1}.

Masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : M(C) = 12 ; M(H) = 1 ; M(O) = 16.

Concours d'Entrée à l'école Militaire de Santé

SESSION 2021

Niveau : BAC

EPREUVE DE FRANÇAIS **DUREE : 04 HEURES**

SUJET 1 :

Dans un Tweet du 11 août 2020, Edgar MORIN, philosophe et sociologue français écrit ce message à l'humanité à propose du covid-19:

« Nous pensons certes que nous vivons une évolution, une transformation, mais le virus (Coronavirus) nous rappelle que nous vivons une Aventure, [...], l'Aventure inouïe de l'espèce humaine ».

A travers un développement bien argumenté et bien illustré, analysez cette réflexion d'Edgar Morin en montrant comment la catastrophe sanitaire a pu dévoiler la nature humaine dans sa dimension à la fois abjecte et sublime.