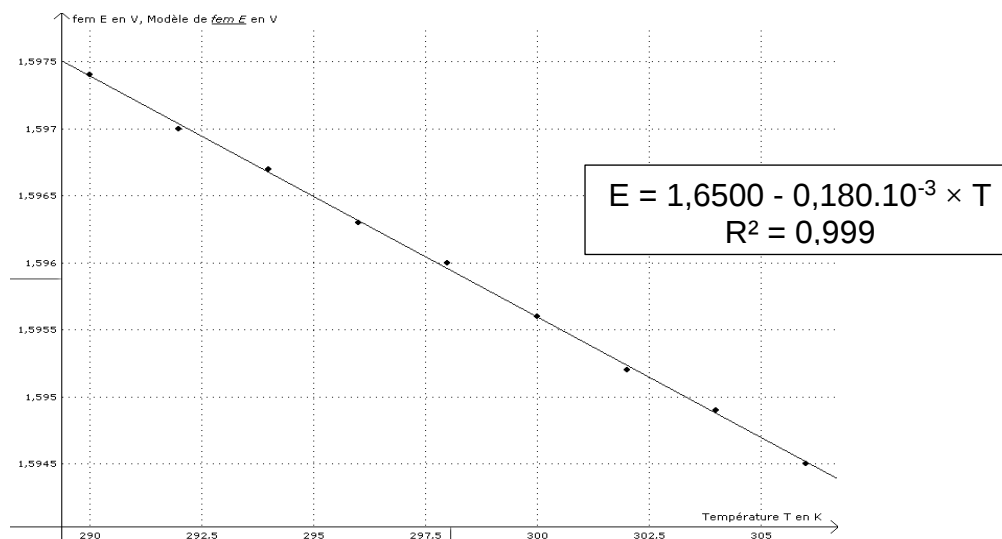


Question ouverte : La réaction de fonctionnement d'une pile bouton oxyde d'argent –oxyde de zinc admet pour équation bilan : $\text{Zn}_{(s)} + \text{Ag}_2\text{O}_{(s)} = \text{ZnO}_{(s)} + 2 \text{Ag}_{(s)}$

Les mesures expérimentales de la force électromotrice de cette pile en fonction de la température conduisent aux valeurs et graphe suivant :

T (K)	306	304	302	300	298	296	294	292	290
E (V)	1,5945	1,5949	1,5952	1,5956	1,5960	1,5963	1,5967	1,5970	1,5974



Ces mesures expérimentales sont-elles compatibles avec les grandeurs thermodynamiques tabulées (cf ci-dessous) ?

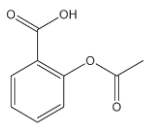
Données thermodynamiques

	Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ à 298K en kJ.mol^{-1}	Entropie molaire standard absolue S^0 à 298K en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
Ag(s)	0	42,7
Ag₂O(s)	-30,6	121,7
Zn(s)	0	41,6
ZnO(s)	-348,1	43,9

Données : Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
 Constante de Faraday $F = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$

Exercice :

L'aspirine est l'un des médicaments les plus consommés au monde (autour de 40 000 tonnes par an). Il possède des propriétés antalgiques et antipyrétiques. Le principe actif de l'aspirine est l'acide acétylsalicylique (noté AH dans la suite du sujet) dont la formule topologique est donnée figure 1. Cette molécule est présente à l'état naturel dans un certain nombre de plantes comme le saule (*salix alba*, qui est à l'origine du nom acide acétylsalicylique) ou la reine-des-prés.

	Substance active acide acétylsalicylique 500 mg par comprimé Excipients amidon de maïs, mannitol, arôme orange	 $M = 180 \text{ g mol}^{-1}$
<i>formule topologique de l'acide acétylsalicylique (noté AH)</i>		

Q1. Un comprimé d'aspirine ne se dissout pas facilement dans l'eau distillée, proposer une interprétation.

Q2. Afin de vérifier la teneur en acide salicylique dans un comprimé d'« Aspirine 500 », on réalise un titrage pH-métrique d'une solution S selon le protocole suivant :

- Broyer soigneusement un comprimé d'aspirine dans un mortier en présence d'un peu d'eau distillée.
- Introduire la solution, le solide non dissous et les eaux de rinçage du mortier dans une fiole jaugée de volume $V_{\text{fiole}} = 500,0 \text{ mL}$. Ajouter un peu d'eau distillée puis agiter.
- Compléter jusqu'au trait de jauge et agiter la solution sur un agitateur magnétique jusqu'à la dissolution complète du solide qui peut être longue. On obtient la solution S.
- Prélever à la pipette jaugée $V_A = 20,0 \text{ mL}$ de la solution S et les verser dans un bécher.
- Effectuer le titrage pH-métrique de cette solution d'acide acétylsalicylique AH de concentration C_A par une solution de soude (Na^+ ; HO^-) de concentration $C_B = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume de soude versé est noté V_B .

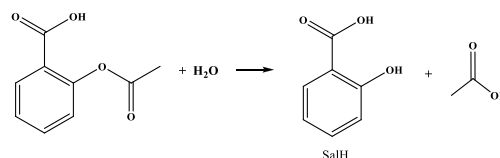
On se limite à la partie du dosage avant l'équivalence obtenue pour un volume V_{BE} mL de solution de soude ajoutée. Quelques valeurs de pH ont été collectées et on représente les variations de la fonction $f = 10^{\text{pH}} V_B$ en fonction de V_B : il s'agit d'une droite de coefficient directeur $a = -1,78 \cdot 10^{-4}$ et d'ordonnée à l'origine $b = 1,97 \cdot 10^{-3}$.

Q2. Etablir une relation entre la fonction $f(V_B)$ et la constante d'acidité K_a . En déduire deux méthodes permettant de déterminer la valeur du volume équivalent

Q3. Déterminer la masse d'acide salicylique contenue dans le comprimé. Conclure.

Q4. Déterminer la valeur de $\text{p}K_a$.

L'efficacité d'un médicament dépend de sa stabilité chimique. L'hydrolyse d'un médicament peut être une raison majeure de son instabilité. Lorsque l'aspirine subit une réaction d'hydrolyse, les produits de dégradation sont l'acide salicylique (noté SalH) et l'acide acétique :



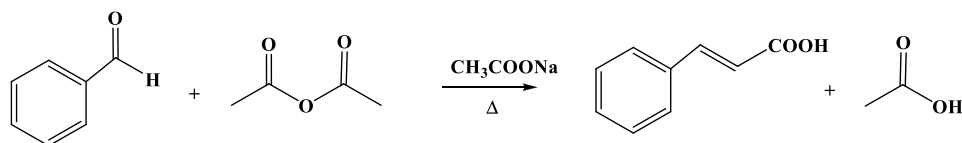
La cinétique de la réaction d'hydrolyse est étudiée expérimentalement à une température $T = 39^\circ\text{C}$ et à pH fixé. Pour cela on dissout de l'aspirine dans un litre d'eau. On mesure ensuite par spectrophotométrie l'évolution de la concentration en acide acétylsalicylique AH au cours du temps. Les résultats sont collectés dans le tableau 2.

Temps (s)	0	600	1200	1800	2400	3000	3600
[AH] mol.L ⁻¹	$1,80 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$0,85 \cdot 10^{-3}$	$0,6 \cdot 10^{-3}$	$0,42 \cdot 10^{-3}$	$0,31 \cdot 10^{-3}$	$0,20 \cdot 10^{-3}$

Q5. Ces résultats permettent de montrer que la réaction d'hydrolyse est d'ordre 1 par rapport à l'acide acétylsalicylique ; les utiliser pour déterminer le temps nécessaire à la dégradation par hydrolyse de 90 % de l'aspirine.

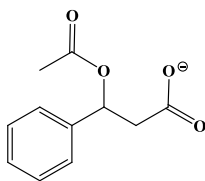
Q6. Indiquer comment choisir le pH pour défavoriser la réaction d'hydrolyse et proposer dans ces conditions un mécanisme.

La réaction de Perkin est utilisée pour la synthèse d'acides α,β -insaturés. Elle met en jeu un aldéhyde aromatique, un anhydride d'acide en présence d'une base, à haute température. Un exemple est décrit dans le schéma réactionnel suivant :



Proposer un mécanisme pour cette réaction et analyser les conditions expérimentales retenues.

Indication : l'intermédiaire suivant a été décelé dans le milieu réactionnel.



Exercice :

Le fulminate de mercure de formule $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ est un explosif très sensible aux chocs. Il a été employé dans les amorces des cartouches jusqu'à la 2^e guerre mondiale.

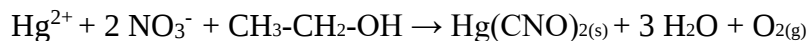
La préparation du fulminate de mercure est décrite dans le document 2.

Document 2 : Préparation du fulminate de mercure

La synthèse du fulminate de mercure se déroule en deux étapes.

Tout d'abord, on fait réagir du mercure liquide avec une solution d'acide nitrique (H^+ ; NO_3^-) en excès.

Après réaction complète du métal, on introduit de l'éthanol à la solution obtenue. Il se produit la réaction d'équation-bilan suivante :



Progressivement le fulminate de mercure solide se dépose au fond du récipient. Il est récupéré par filtration.

Q1. Déterminer l'équation de la réaction modélisant la première étape de la synthèse notée (1). Exprimer en fonction des données puis évaluer sa constante thermodynamique notée K° . Conclure quant au caractère quantitatif ou non de cette réaction.

Q2. Donner deux raisons responsables du déplacement dans le sens direct de cet équilibre et au final du caractère total de cette réaction.

Q3. Indiquer le matériel nécessaire à la filtration du fulminate de mercure .

Q4. Compléter les trois formes mésomères de l'ion fulminate CNO^-

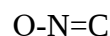
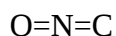


Figure 1 : formes mésomères de l'ion fulminate à compléter

Préciser, en justifiant, la forme mésomère la plus représentative de l'ion fulminate.

Proposer une représentation tridimensionnelle de la géométrie de l'ion fulminate.

Q5. Lors d'un choc, le fulminate de mercure peut se décomposer très rapidement en libérant du monoxyde de carbone, du diazote et du mercure.

On dispose d'un cristal de fulminate de mercure aux dimensions approximatives de 5 cm de long pour 4 cm² de section.

Evaluer le volume des gaz, supposés parfaits, produit par la décomposition complète du cristal à la température de 25 °C et sous la pression de 1 bar.

Q6. Le fulminate de mercure est un composé organométallique covalent : préciser la signification de cette affirmation .

Données :

Elément	C	N	O	Hg
Numéro atomique	6	7	8	80
Electronégativité (échelle de Pauling)	2,6	3,0	3,4	
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	12,0	14,0	16,0	200,6

couple	$\text{H}^+ / \text{H}_{2(g)}$	$\text{NO}_3^- / \text{NO}_{2(g)}$	$\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_{(l)}$	$\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O}$
Potentiel standard à pH = 0 et 298 K	0,00 V	0,80 V	0,85 V	1,23 V

espèce	Hg	CO	N ₂
T _{fus} (°C) sous 1 bar	-39	-205	-210
T _{eb} (°C) sous 1 bar	357	-191	-196

masse volumique du fulminate de mercure $\text{Hg}(\text{CNO})_{2(s)}$: $\rho = 4,43 \text{ g.cm}^{-3}$

constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ K}^{-1}\text{mol}^{-1}$