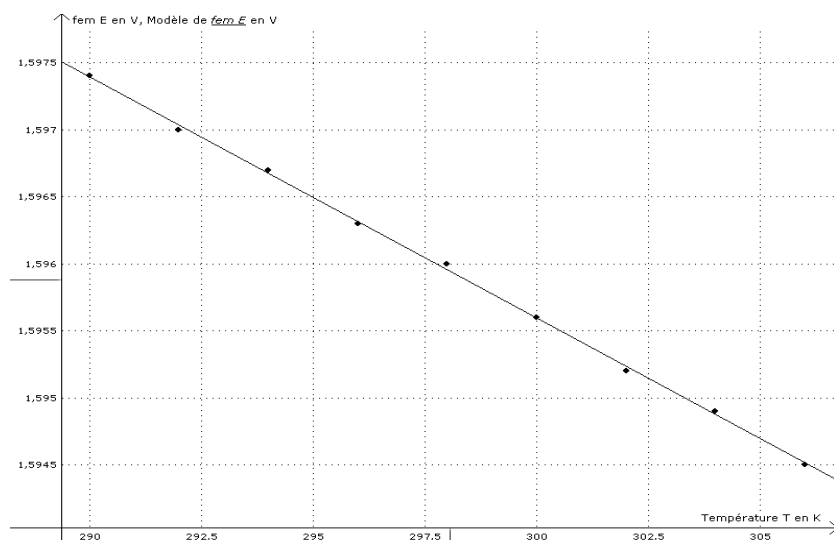


Sujet 1 :

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



$$E = 1,6500 - 0,180 \cdot 10^{-3} \times T$$

$$R^2 = 0,999$$

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

Données thermodynamiques

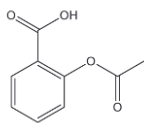
	Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ à 298K en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Entropie molaire standard absolue S^0 à 298K en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Ag(s)	0	42,7
Ag₂O(s)	-30,6	121,7
Zn(s)	0	41,6
ZnO(s)	-348,1	43,9

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

Tournez la page s'il vous plait

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	 $M = 180 \text{ g mol}^{-1}$ formule topologique de l'acide acétylsalicylique (noté AH)
---	--	---

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 $C_B = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume de soude versé est noté V_B .

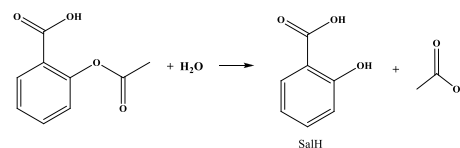
On se limite à la partie du dosage avant l'équivalence obtenue pour un volume V_{BE} mL de solution de soude ajoutée. Quelques valeurs de pH ont été collectées dans le tableau 1 et la figure 2 représente les variations de la fonction $f = 10^{\text{pH}} V_B$ en fonction de V_B . Il s'agit d'une droite 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
$[\text{AH}] \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$1,80 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$0,85 \cdot 10^{-3}$	$0,6 \cdot 10^{-3}$	$0,42 \cdot 10^{-3}$	$0,31 \cdot 10^{-3}$	$0,20 \cdot 10^{-3}$

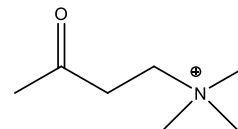
Q5. Ces résultats permettent de montrer que la réaction d'hydrolyse est d'ordre 1 par rapport à l'acide acétylsalicylique ; les utiliser pour déterminer le temps nécessaire à la dégradation par hydrolyse de 90 % de l'aspirine.

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

Sujet 2 :

Question ouverte :

Proposer une synthèse du composé ionique représenté ci contre à partir de propanone et de méthanal comme seuls composés organiques.



Si on chauffe cet ion en lieu basique, il se forme un composé A de formule C_4H_6O accompagné d'eau et de triméthylamine. Déterminer la formule de A

Exercice : Etude d'électrodes de référence

On considère quelques utilisations d'électrodes au calomel et à quinhydrone.

1. Décrire brièvement le principe de fonctionnement de l'électrode au calomel. Calculer son potentiel lorsque la solution de chlorure de potassium qu'elle contient est à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

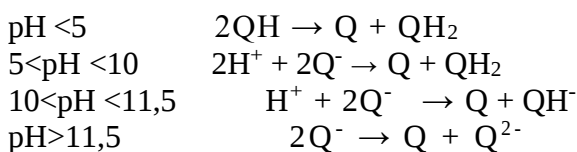
2. On considère la pile associant par l'intermédiaire d'un pont salin, la demi-pile (I) : $\text{Hg}_{(l)}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$, à la demi pile (II) : $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^-$. Le mercure constitue le pôle positif de la pile. On désigne par C la valeur commune en ions chlorures se trouvant dans chaque demi-pile.

a) Ecrire le bilan de la réaction (a) qui a lieu dans la pile. Montrer que cette pile a une fem ϵ indépendante de la concentration C des ions chlorures. Sachant que cette fem vaut $0,047 \text{ V}$ à 25°C , en déduire la valeur du produit de solubilité de AgCl à cette température.

b) A 25°C , le coefficient de température de la pile vaut $3,4 \cdot 10^{-4} \text{ V.K}^{-1}$. En déduire successivement : $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r S^\circ$, $\Delta_r H^\circ$ pour la réaction (a).

3. On étudie à présent l'électrode à quinhydrone (Q_2H_2). On considère les équilibres redox (b) et (c) entre les formes Q (quinone), QH (semi-quinone) et QH_2 (hydroquinone). La quinhydrone Q_2H_2 , assez peu stable en solution aqueuse, est obtenue à partir d'un mélange équimolaire de Q et QH_2 .

L'étude en solution aqueuse des différentes espèces : Q, Q^- , Q^{2-} , QH^- et QH_2 montre qu'il se produit suivant le pH les réactions suivantes :



a) On se place dans le domaine $0 < \text{pH} < 14$ à 25°C . Indiquer, dans des zones de pH à préciser, quelle sont les espèces stables rencontrées. En déduire quels sont les couples acido-basiques stables, ainsi que leur pK_a respectifs. Quels sont les couples redox stables à considérer ?

Tracer, pour ces espèces chimiques stables, en solution, le diagramme : potentiel apparent $E = f(\text{pH})$ correspondant.

b) En déduire que l'utilisation d'un mélange équimolaire de Q et QH_2 permet la mesure de pH si possible inférieur à 10. Expliquer.

Données à 25°C : $E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_{(l)}) : 0,793\text{V}$ $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}) : 0,799\text{V}$
 $E^\circ(\text{Q}/\text{QH}_2) : 0,702\text{V}$, Produit de solubilité de Hg_2Cl_2 (calomel) : $3 \cdot 10^{-18}$

Sujet 3 :

Question ouverte

Pour éviter le grippage de certaines pièces métalliques frottantes , on utilise souvent des coussinets anti-friction constitués d'une lame d'acier revêtue d'un matériau à base de plomb. Ce matériau peut être déposé par traitement électrolytique .

On réalise l'électrolyse d'une solution de nitrate de plomb de concentration $C = 10^{-1} \text{ molL}^{-1}$, à $\text{pH} = 0$ entre le coussinet à revêtir, placé en cathode, et une électrode de plomb , placée en anode.

On obtient les résultats réunis dans le tableau ci-dessous .

Tension aux bornes de la cellule (V , volts)	0	0,11	1,03	2,07	3,12	3,94
Courant traversant la cellule I (ampère)	0	0,015	0,147	0,292	0,433	0,575
Durée de l'électrolyse t(seconde)		900	900	900	900	900
masse de plomb déposée m(milligramme)	0	14,5	135,1	211,9	297,4	383,9

Analyser ces résultats , discuter du choix du matériau d'anode et des valeurs optimales de l'intensité et de tension aux bornes de la cellule .

Données :

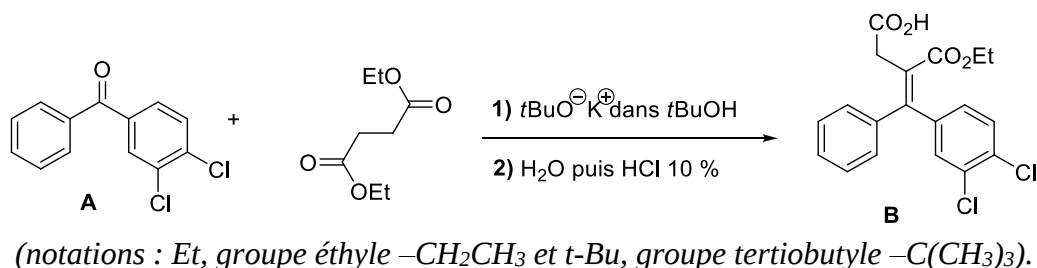
Masse molaire du plomb : $207,2 \text{ gmolL}^{-1}$

Potentiel standard du couple $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$: $E^\circ = -0,13 \text{ V}$

Tournez la page s'il vous plait

Exercice :

La réaction du composé **A** avec le butanedioate de diéthyle est réalisée dans le tertibutanol (*t*-BuOH) en présence de tertibutanolate de potassium (*t*-BuOK). Après hydrolyse, cette réaction conduit au monoester **B**.

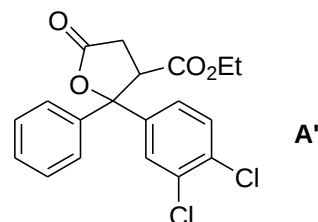


1. Rappeler l'ordre de grandeur du pK_a associé au couple acido-basique (*t*-BuOH/*t*-BuO $^-$). Proposer une méthode de formation de l'ion *t*BuO $^-$ à partir de l'alcool *t*BuOH.

La potasse aurait-elle pu être utilisée à la place du tertibutanolate de potassium (*t*-BuOK) ?

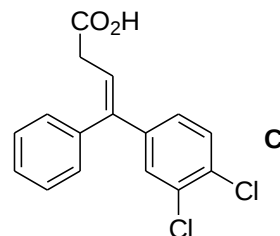
2. Dans la publication dont est extraite cette réaction, on peut lire « *L'obtention du monoester B en fin de réaction peut paraître surprenante* » ; commenter.

Afin d'interpréter la formation du monoester **B**, des études complémentaires ont été réalisées. Ainsi au cours de la première phase de la réaction (avant l'addition d'eau), la lactone intermédiaire **A'** représentée ci-après a pu être détectée



3. Proposer un mécanisme permettant d'interpréter la formation de **A'** à partir de **A** puis de **B** à partir de **A'**

Après un reflux pendant 36h du composé **B** en milieu acide (mélange d'acides éthanoïque et bromhydrique), on isole le composé **C** représenté ci-contre.



Le composé **C** est dissous dans de l'acétate d'éthyle. On ajoute dans cette solution du palladium sur charbon, et on y fait barboter du dihydrogène. Après traitements on isole le composé **D**.

4. Proposer un schéma annoté du montage ayant servi lors de la formation du composé **C** et préciser son intérêt.

5- Représenter le composé **D** en formule topologique.

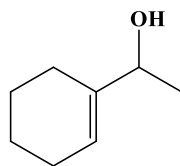
La réaction de formation de **D** est-elle stéréosélective ? Justifier.

6- Par action sur **D** d'un léger excès de chlorure de thionyle SOCl_2 on obtient un composé **E** ; indiquer sa formule.

Sujet 4 :

Question ouverte :

Proposer une synthèse du composé représenté ci-dessous à partir du 7-oxo-octanal.
Discuter de la stéréochimie . Comment séparer les deux stéréoisomères ?



Exercice : L'ion cyanure CN⁻

L'ion cyanure est disponible commercialement sous forme de sel de potassium ou de sodium

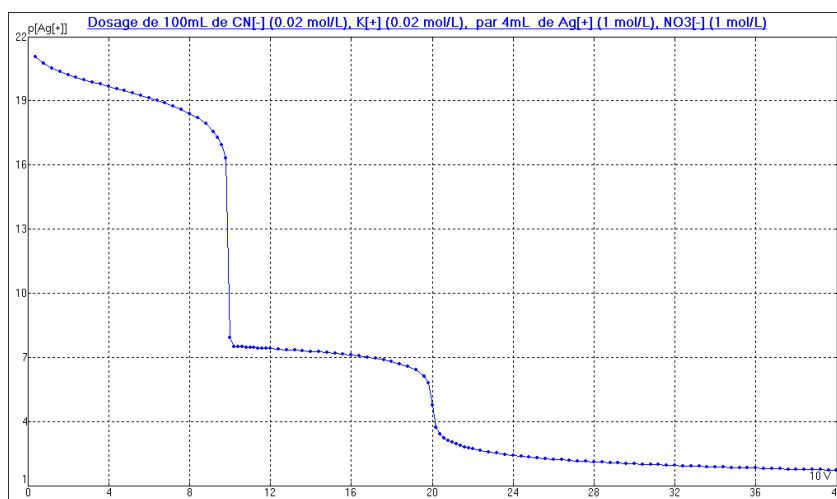
Q1. Proposer une structure de Lewis de l'ion cyanure CN⁻ .

Q2. En solution aqueuse cet ion a un comportement de base faible .Préciser si l'on peut négliger ces propriétés pour une solution aqueuse de cyanure de potassium de concentration $C = 2.10^{-2} \text{ mol/L}$.

Q3. A 100 mL d'une solution de cyanure de potassium $0,02 \text{ mol/L}$, on ajoute progressivement une solution de nitrate d'argent de concentration 1 mol/L . La courbe représentant les variations de $pAg = -\log ([Ag^+]/C^\circ)$ en fonction du volume de solution de nitrate d'argent versé est donnée ci-dessous .On pourra négliger la dilution .

- Proposer un protocole expérimental permettant d'obtenir cette courbe.
- Interprétez l'allure de la courbe : donner les équations des réactions prépondérantes se produisant au cours du dosage , justifier leur ordre et évaluer les constantes d'équilibre correspondantes ; vérifier leur compatibilité avec les volumes équivalents .

Indiquez comment exploiter la courbe fournie pour déterminer les valeurs des constantes K_s et β figurant dans les données .



Données :

- Numéros atomiques C : 6 N : 7
- $pK_a(\text{HCN} / \text{CN}^-) = 9,2$
- Produit de solubilité du précipité $\text{AgCN}_{(s)}$ $K_s = 10^{-15}$
- Constante globale de formation du complexe $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ $\beta = 10^{21}$

L'ion cyanure-constitue en synthèse organique un agent nucléophile .

Q4. Justifier et donner un exemple de réaction de substitution illustrant ce caractère nucléophile .

Q5. L'addition d'acide cyanhydrique HCN sur un composé carbonyle conduit à un α -hydroxynitrile encore appelé cyanhydrine.

a- Écrire l'équation-bilan de l'addition d'acide cyanhydrique sur l'éthanal et nommer le produit formé.

b-Différents mécanismes ont été envisagés pour cette réaction :

Mécanisme A : en deux étapes	Mécanisme B : en deux étapes
1) Protonation du composé carbonyle	1) Addition nucléophile des ions cyanure sur le composé carbonyle (ECD)
2) addition nucléophile des ions cyanure (ECD)	2) protonation du produit formé

•Ecrire les deux mécanismes possibles .

•Quel intérêt voyez vous à protoner d'abord le composé carbonyle (mécanisme A) ?

•Discuter de la stéréosélectivité de la réaction .

•Pour le benzaldéhyde $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, la réaction est réalisée en milieu d'acidité contrôlée $\text{pH} = 6$. Elle n'est pas observée en milieu très acide ($\text{pH}=1$) . Conclure

•Réalisée en milieu basique pour l'acétophénone $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$, la réaction conduit à un faible rendement en α -hydroxynitrile ; interpréter .