

# BCPST 1 : Concours Blanc - CHIMIE

Mardi 29 Avril 2025 – 1h30

Usage de la calculatrice : autorisé

⚠ Les exercices 1 et 2 doivent être rédigés sur DEUX COPIES DIFFÉRENTES.

Bien noter vos NOM et CLASSE sur chaque copie !

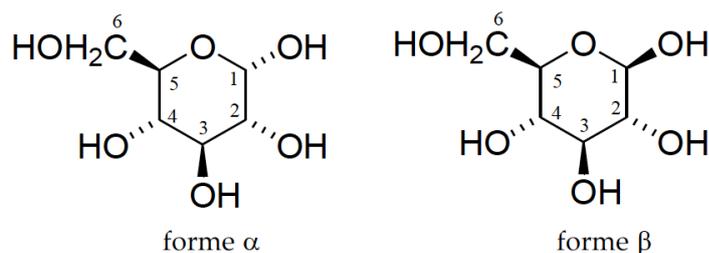
## EXERCICE 1 : LES SUCRES

*Les parties A et B sont indépendantes*

### Partie A : Etude du glucose

Le D-glucose est un hexose (sucre à 6 atomes de carbone) extrêmement répandu dans le règne végétal et le règne animal. C'est le combustible de la cellule, mis en réserve sous forme de glycogène (règne animal) ou d'amidon (règne végétal).

Le D-glucose est une molécule linéaire qui se cyclise spontanément ; cette cyclisation peut donner naissance à deux molécules, appelées D-glucopyranose forme  $\alpha$  et forme  $\beta$  :



1. Rappeler la définition d'un atome de carbone asymétrique et identifier par leur numéro (sans justification supplémentaire) les atomes de carbone asymétriques dans ces deux molécules.
2. Quelle est la relation entre la forme  $\alpha$  et la forme  $\beta$  ?
3. Identifier le(s) atome(s) de carbone qui n'ont pas la même configuration dans les deux formes. Déterminer dans la forme  $\alpha$  le stéréodescripteur de cet(ces) atome(s) de carbone.

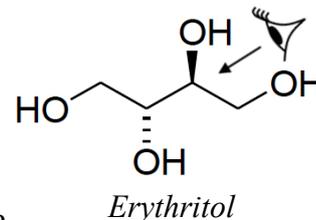
Une chimiste dissout sans variation de volume  $m = 2,00$  grammes de D-glucose (forme  $\alpha$ ) pur dans un volume  $V = 5,00$  mL d'eau acidifiée (par de l'acide sulfurique). En solution, un équilibre chimique s'établit assez rapidement entre les formes  $\alpha$  et  $\beta$ . Une fois l'équilibre établi, elle transfère la solution dans une cuve de polarimétrie de longueur  $\ell = 1,00$  dm et détermine le pouvoir rotatoire de la solution. Elle mesure un angle  $\alpha_{\text{éq}} = 21,0^\circ$  en sortie du polarimètre.

Données : pouvoirs rotatoires spécifiques des formes  $\alpha$  et  $\beta$  ( $^\circ \cdot \text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$ )  $[\alpha_\alpha] : 112$  ;  $[\alpha_\beta] : 18,7$ .

4. Comment qualifie-t-on des molécules dont le pouvoir rotatoire spécifique est positif ? Expliquer ce que cela signifie.
5. Combien vaudrait l'angle  $\alpha_0$  mesuré juste après dissolution du D-glucose sous forme  $\alpha$  (donc avant que l'équilibre ne s'instaure) ?
6. Déterminer les proportions de chacune des formes  $\alpha$  et  $\beta$  à l'équilibre. En déduire la forme la plus stable en solution aqueuse.

## Partie B : Etude d'un édulcorant

L'érythritol est un édulcorant, c'est-à-dire un substituant du sucre. Présent naturellement dans certains fruits, il n'a que 75 % du pouvoir sucrant du saccharose, mais il contient peu de calories et il ne cause pas de caries.



7. La molécule d'érythritol est-elle chirale ? Comment qualifier cette molécule ?
8. Représenter la molécule d'érythritol ci-dessus en projection de Newman selon l'orientation proposée.
9. Déterminer le nombre total de stéréoisomères de configuration de la molécule d'érythritol. Donner leurs représentations de Cram en indiquant les relations entre tous ces stéréoisomères.

△ Rédiger l'Exercice 2 sur une COPIE DIFFERENTE.

**Bien noter vos NOM et CLASSE sur chaque copie !**

## EXERCICE 2 : LA BENZOCAÏNE

La benzocaïne (4-aminobenzoate d'éthyle) est utilisée en médecine comme anesthésique local d'usage externe. Elle est présente dans des crèmes pour le traitement des coups de soleil ou des piqûres d'insectes et peut être synthétisée au laboratoire à partir de l'acide 4-aminobenzoïque.

### Données pour l'ensemble de l'exercice :

# Numéro atomique de quelques éléments chimiques :  $Z(\text{C}) = 6$  ;  $Z(\text{O}) = 8$  ;

# Masse molaire de l'acide 4-aminobenzoïque :  $M_a = 137 \text{ g.mol}^{-1}$  ;

# Produit ionique de l'eau à 25 °C :  $K_e = 10^{-14}$  ;

#  $pK_a$  associés à l'acide 4-aminobenzoïque :  $pK_{a1} (\text{AH}_2^+_{(\text{aq})} / \text{AH}^{+-}_{(\text{aq})}) = 2,5$

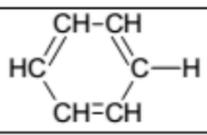
$pK_{a2} (\text{AH}^{+-}_{(\text{aq})} / \text{A}^-_{(\text{aq})}) = 4,9$

#  $pK_a$  associés aux ions hydrogénocarbonate 25 °C :  $pK_{a3} (\text{CO}_2(\text{g}), \text{H}_2\text{O}(\text{l}) / \text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}) = 6,4$

$pK_{a4} (\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})} / \text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}) = 10,3$

#  $pK_a$  de la benzocaïne :  $pK_{a5} (\text{BH}^+_{(\text{aq})} / \text{B}_{(\text{aq})}) = 2,5$

# Table de données RMN  $^1\text{H}$  :

Environnement des H	Déplacement chimique du proton (ppm)
R-H	0,7 - 2,0
	7,0 - 9,0
R-NH-	0,6 - 5,0
R-OH	1,0 - 5,2
C=C-H	4,5 - 6,0
R-O-C(R')-H	3,1 - 4,0
R-CO-O-CH- (esters)	3,7 - 4,8
R-CO-CH- (cétones)	2,2 - 2,7

# Table de données infrarouge :

Liaison	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité
O-H alcool libre	3500 - 3700	forte, fine
O-H alcool lié	3200 - 3400	forte, large
O-H acide carboxylique	2500 - 3200	forte à moyenne, large
N-H amine	3100 - 3500	moyenne
N-H amide	3100 - 3500	forte
N-H amine ou amide	1560 - 1640	forte ou moyenne
C <sub>tri</sub> - H	3000 - 3100	moyenne
C <sub>tét</sub> - H	2800 - 3000	forte
C = O ester	1700 - 1740	forte
C = O amide	1650 - 1740	forte
C = O aldéhyde et cétone	1650 - 1730	forte
C = O acide	1680 - 1710	forte

Remarque : C<sub>tri</sub> signifie que l'atome de carbone est trigonal, c'est-à-dire relié à trois voisins.

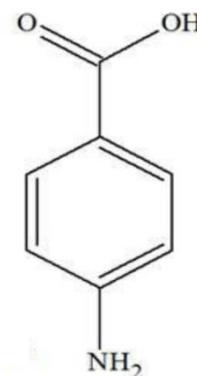
C<sub>tét</sub> signifie que l'atome de carbone est tétragonal, c'est-à-dire relié à quatre voisins.

### *Les parties A et B sont indépendantes*

#### **Partie A : L'acide 4-aminobenzoïque**

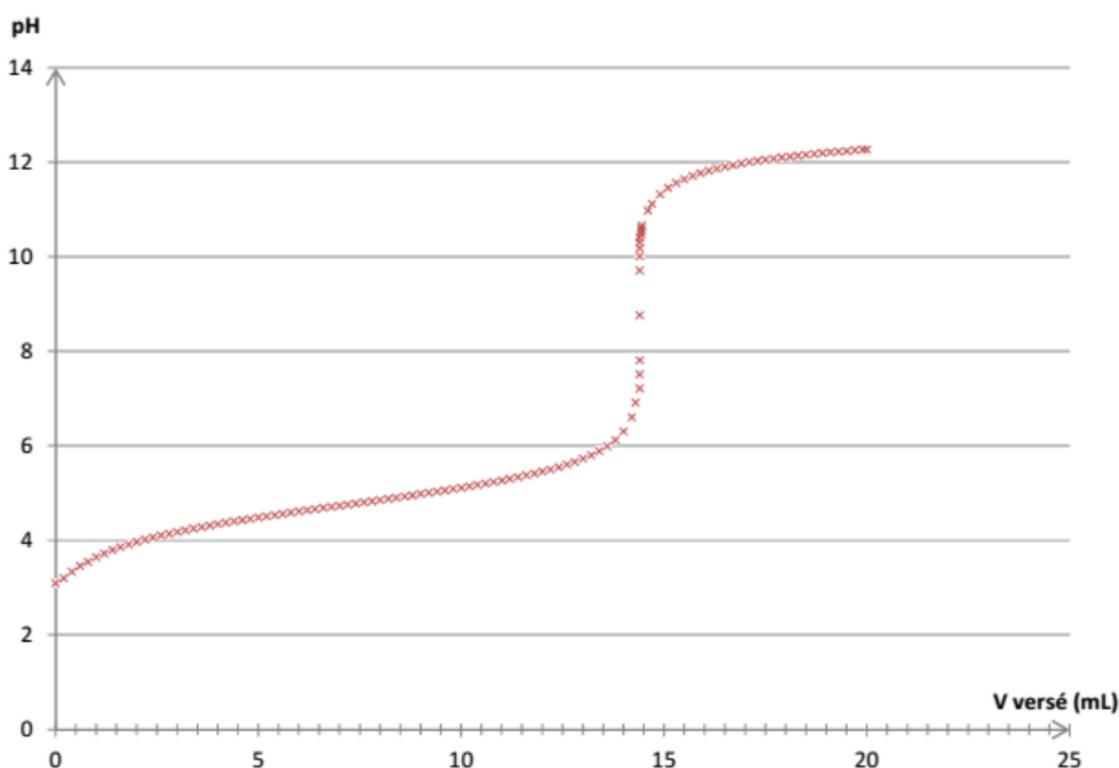
On peut synthétiser la benzocaïne au laboratoire à partir de l'acide 4-aminobenzoïque (voir ci-contre), à condition que celui-ci ait un degré de pureté supérieur à 98 %.

On dispose en laboratoire d'un flacon d'acide 4-aminobenzoïque dont la pureté n'est pas indiquée. Afin de la vérifier, un dosage par titrage est réalisé. Pour cela, on prélève une masse  $m = 1,00$  g de poudre contenue dans le flacon. Cet échantillon est ensuite introduit dans une fiole jaugée de volume  $V_a = 50,0$  mL que l'on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge en homogénéisant. La solution S obtenue a un pH de 3,2. On titre la totalité de cette solution S par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$ ) de concentration molaire  $C_0 = 5,00 \times 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>. On suit le titrage par pH-métrie.



Le graphique représentant l'évolution du pH en fonction du volume d'hydroxyde de sodium versé est représenté ci-dessous.

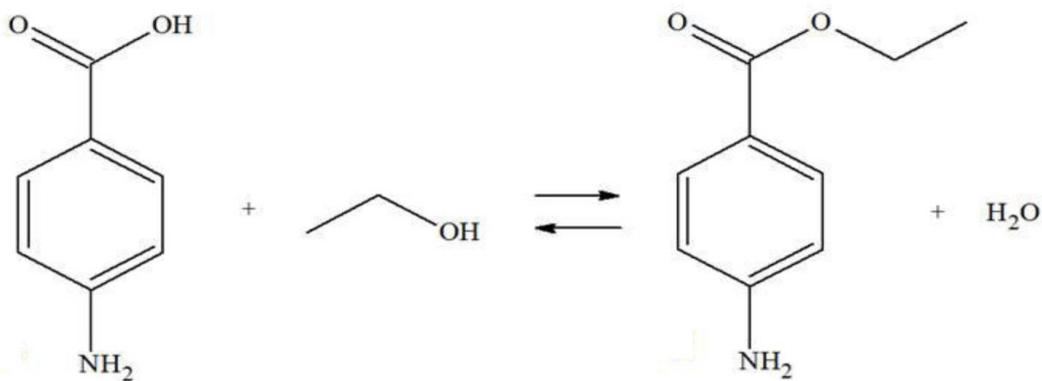
**Dosage de la solution S par une solution d'hydroxyde de sodium**



1. Dessiner la formule topologique des formes  $AH_2^+$ ,  $AH^+$  et  $A^-$  de l'acide 4-aminobenzoïque.
2. Sans justifier, tracer le diagramme de prédominance de l'acide 4-aminobenzoïque.
3. En déduire sous quelle forme prédominante se trouve l'acide 4-aminobenzoïque au début puis à la fin du titrage.
4. Écrire l'équation chimique de la réaction support du titrage et calculer sa constante d'équilibre. Conclure.
5. Exploiter la courbe de titrage afin de déterminer la concentration en quantité de matière  $C_a$  en acide 4-aminobenzoïque dans la solution S.
6. Le produit contenu dans le flacon peut-il être utilisé dans la synthèse envisagée ?

### Partie B : Synthèse de la benzocaïne

On réalise la synthèse de la benzocaïne en faisant réagir l'acide 4-aminobenzoïque ( $m_a = 1,50 \text{ g}$ ) avec de l'éthanol ( $V_{eth} = 20,0 \text{ mL}$ ) en milieu fortement acide, selon le schéma réactionnel suivant :

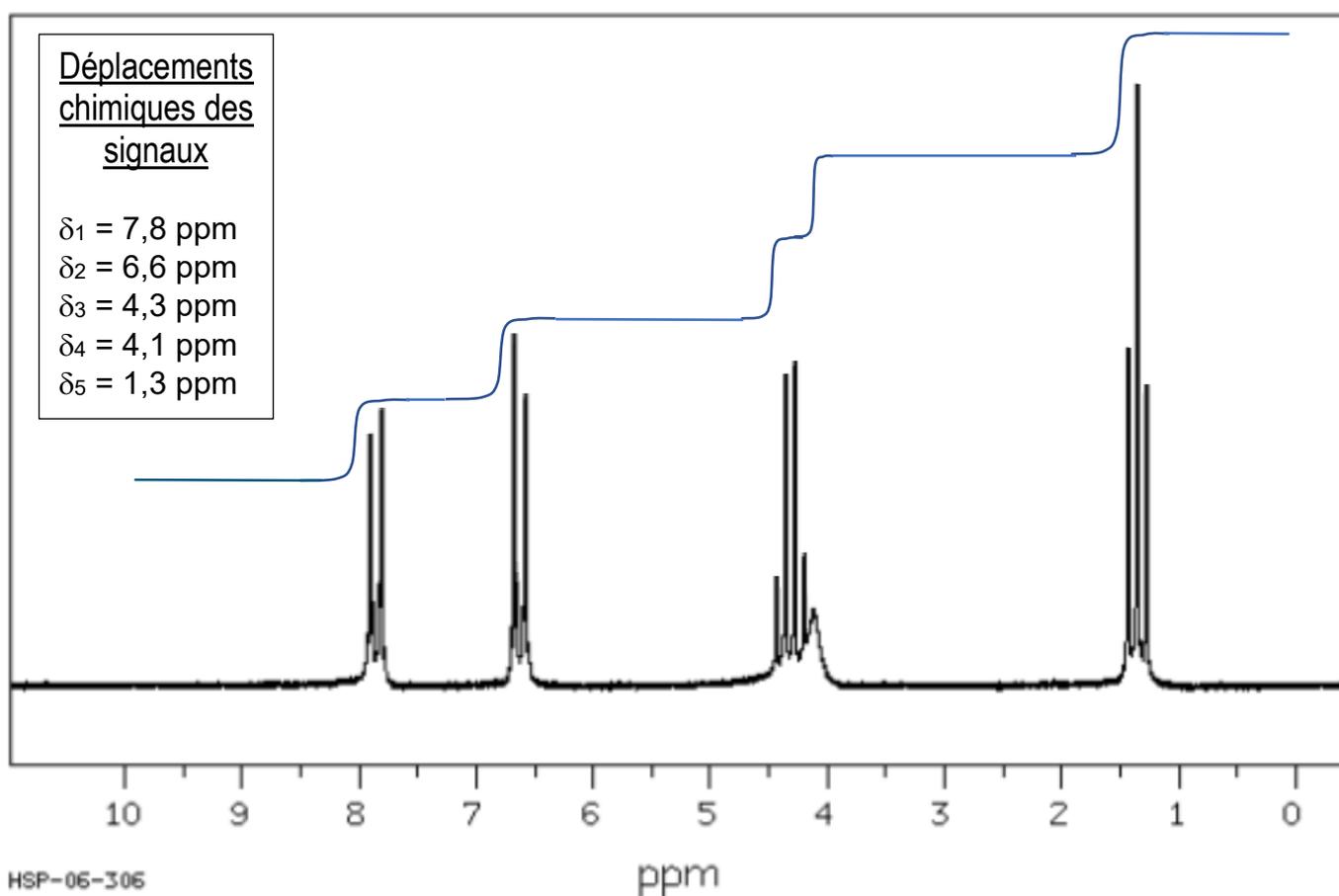


Cette réaction conduit à un équilibre chimique : toutes les espèces sont donc présentes en fin de synthèse. A la fin de celle-ci, on procède alors à la séparation de la benzocaïne selon le procédé suivant :

- Verser le mélange très acide contenu dans le ballon dans un bécher et y ajouter peu à peu une solution saturée de carbonate de sodium ( $2 Na^+_{(aq)}, CO_3^{2-}_{(aq)}$ ) en mélangeant le tout jusqu'à obtenir une solution ayant un  $pH$  voisin de 9. On observe un dégagement gazeux et la formation d'un précipité de sulfate de sodium solide ( $Na_2SO_4$ ) ;
- Filtrer le mélange pour éliminer le précipité ;
- Placer le filtrat dans une ampoule à décanter, rincer le bécher avec  $15 \text{ mL}$  d'éther, l'ajouter au contenu de l'ampoule, agiter l'ampoule et laisser décanter ;
- Récupérer la phase organique dans un erlenmeyer,
- Rincer de nouveau la phase aqueuse avec  $15 \text{ mL}$  d'éther, laisser décanter et joindre la phase organique à celle déjà présente dans l'erlenmeyer ;
- Ajouter un peu de sulfate de magnésium anhydre au contenu de l'erlenmeyer, laisser au contact quelques minutes puis filtrer ;
- Evaporer le solvant de la phase organique sous hotte ; une huile apparaît qui se solidifie dans un bain de glace ;
- Essorer sur büchner ; laver le solide obtenu à l'eau, le sécher ;
- Peser le solide obtenu

7. Pour une pression de 1 bar, l'acide 4-aminobenzoïque et la benzocaïne ont pour température de fusion respectivement  $189 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $89 \text{ }^\circ\text{C}$ . Interpréter.
8. Ecrire sans justification la configuration électronique des atomes de carbone et d'oxygène dans leur état fondamental.

9. Ecrire les formes mésomères les plus représentatives de l'ion carbonate  $CO_3^{2-}$ , le carbone étant l'atome central.
10. Déterminer la géométrie de cet ion, en commentant les longueurs des trois liaisons carbone-oxygène, et les angles entre ces liaisons.
11. Un dégagement gazeux est observé suite à l'ajout de carbonate de sodium au milieu réactionnel à la fin de la synthèse. Quelle est la nature de ce gaz ? Ecrire la(les) équation(s) de réaction modélisant sa formation.
12. Expliquer pourquoi l'éthoxyéthane  $C_2H_5OC_2H_5$ , souvent désigné sous l'appellation éther, est peu miscible avec l'eau.
13. Ecrire les formules topologiques des formes prédominantes de l'acide 4-aminobenzoïque et de la benzocaïne dans la solution de pH voisin de 9 à l'issue de la première étape du traitement.
14. Préciser dans quelle phase se trouvent l'acide 4-aminobenzoïque et la benzocaïne à l'issue de l'extraction liquide-liquide en justifiant la solubilité de ces espèces dans chaque phase attribuée.
15. On donne ci-dessous le spectre de RMN  $^1H$  de la benzocaïne. Attribuer chaque signal à un groupe de protons équivalents de la molécule.



16. Deux spectres infrarouges sont proposés page suivante : l'un d'eux est celui de l'acide 4-aminobenzoïque, l'autre est celui de la benzocaïne. Attribuer chaque spectre à sa molécule.

