

EPREUVE DE CHIMIE

Durée : 4h

Données : masses molaires atomiques en gramme par mole :

$$M(\text{C}) = 12 ; \quad M(\text{H}) = 1 ; \quad M(\text{O}) = 16 ; \quad M(\text{Na}) = 23 ; \quad M(\text{N}) = 14$$

EXERCICE 1. (25 points)

L'arôme de banane est dû : - soit à la présence d'extraits naturels de banane ; - soit à la présence d'un composé artificiel, l'acétate de butyle (ou éthanoate de butyle).

1-1 L'acétate de butyle a pour formule semi-développée : $\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$.

Indiquer la famille de composés organiques à laquelle appartient l'éthanoate de butyle.

1-2 La synthèse de l'acétate de butyle, noté (E), peut être réalisée à partir d'un acide carboxylique (A) et d'un alcool (B). Parmi les composés cités ci-dessous identifier les composés (A) et (B) nécessaires à la synthèse de (E).

Acides carboxyliques	Alcools
acide méthanoïque	butan-1-ol
acide acétique (ou acide éthanoïque)	éthanol
acide butanoïque	propan-1-ol

1-3 On se propose de synthétiser au laboratoire l'acétate de butyle (E) à partir des composés (A) et (B) et de réaliser un suivi cinétique de cette synthèse. Pour cela, dans un bécher placé dans un bain d'eau glacée, on introduit :

- un volume $V_A = 5,8$ mL d'acide carboxylique (A) ;
- un volume $V_B = 9,2$ mL d'alcool (B) (soit 0,10 mol) ;
- quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

Données	Masse molaire (g/mol)	Masse volumique (g/mL)	Température d'ébullition (°C)
A	60	1,05	118,2
B	74	0,81	117,8
E	116	0,87	126,5
Eau	18	1,00	100

1-3-1 Justifier la nécessité de placer initialement le bécher dans un bain d'eau glacée.

1-3-2 Justifier succinctement l'intérêt d'ajouter de l'acide sulfurique sachant qu'il ne participe pas à la transformation chimique étudiée.

1-3-3 Le mélange initial (acide + alcool) est équimolaire. La quantité d'acide introduite est égale à 0,10 mole. Calculer la masse d'acide carboxylique (A) introduite dans le volume V_A .

1-3-4 Calculer la masse maximale de l'acétate de butyle (E) qu'on peut ainsi former.

1-4 On agite le mélange initial et on répartit avec précision le mélange dans 10 tubes à essais placés préalablement dans un bain d'eau glacée. Chaque tube contient ainsi un dixième du volume du mélange initial.

On place ensuite simultanément tous les tubes dans un bain thermostaté à 80°C et on déclenche alors le chronomètre (instant de date $t_0 = 0$ s).

Afin de réaliser un suivi temporel de la synthèse de l'acétate de butyle, on dose, à des dates déterminées, les acides restants, (acide sulfurique et acide carboxylique (A)), dans chacun des tubes par une solution de soude de concentration molaire apportée $C = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, en présence d'un indicateur coloré. Avant chaque titrage, on plonge le tube dans un bain d'eau glacée.

Une étude préalable a permis de connaître le volume de soude nécessaire au titrage de l'acide sulfurique présent dans chacun des tubes.

Les résultats expérimentaux des titrages successifs sont donnés ci-dessous. On désigne par V_{eq} le volume de soude nécessaire au titrage de l'acide carboxylique seul.

t (en min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75	90
V_{eq} (en mL)	10,0	6,3	5,0	4,4	4,0	3,7	3,4	3,3	3,3	3,3

1-4-1 Préciser le rôle de l'indicateur coloré.

1-4-2 Sans calcul, justifier l'évolution au cours du temps du volume de soude à verser pour atteindre l'équivalence.

1-4-3 Exprimer la quantité d'acide carboxylique présent dans un tube à un instant de date t en fonction de C et V_{eq} .

1-4-4 Montrer que la quantité de matière d'ester formée, à une date t , est donnée par une relation de la forme : $X = 0,10 - 10 C V_{eq}$.

1-5 A partir des résultats expérimentaux, tracer la courbe $X = f(t)$.

1-5-1 Déterminer graphiquement la valeur finale X_f de la quantité de matière d'ester formée.

1-5-2 Justifier chacune des deux propositions suivantes :

- la transformation chimique est lente ;
- la transformation chimique n'est pas totale.

1-5-3 Au bout d'une certaine durée, le système chimique est en état "d'équilibre dynamique". Expliquer cette expression.

1-5-4 Pour synthétiser le composé (E) par une transformation chimique rapide et totale, il est possible de remplacer l'acide carboxylique A par un de ses dérivés.

Donner le nom et la formule semi développée de ce dérivé, écrire l'équation bilan de cette réaction de synthèse.

EXERCICE 2. (20 points)

L'acide benzoïque et le benzoate de sodium sont des conservateurs alimentaires, utilisés en particulier dans certaines boissons rafraîchissantes.

Données : L'acide benzoïque est un solide moléculaire blanc, de formule C_6H_5COOH , peu soluble dans l'eau.

Le benzoate de sodium est un solide ionique blanc, de formule $NaC_6H_5CO_2$, très soluble dans l'eau.

Définitions :

- La solubilité s d'une substance est la masse maximale de substance que l'on peut dissoudre par litre de solution, à une température donnée.
- Le coefficient de dissociation α d'un acide est :

$$\alpha = \frac{\text{quantité de matière d'acide dissocié}}{\text{quantité de matière d'acide mis initialement en solution}}$$

Solubilité dans l'eau à 25°C : pour l'acide benzoïque : $s = 2,5 \text{ g/L}$;

Pour le benzoate de sodium : $s = 650 \text{ g/L}$.

pKa à 25°C : $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$: 0 ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$: 4,2 ; $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$: 14

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

Masses molaires en g/mol : Acide benzoïque : 122 ; Benzoate de sodium : 144

2-1 On dispose d'une solution saturée d'acide benzoïque. On filtre cette solution que l'on notera par la suite (S).

2-1-1 Montrer que la concentration de la solution (S) est $C_a = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

2-1-2 Le pH de la solution (S) est 2,9. L'acide benzoïque est-il un acide fort ou faible ? Justifier la réponse.

2-1-3 Ecrire l'équation bilan de la réaction entre l'acide benzoïque et l'eau.

2-1-4 En utilisant un axe des pH, indiquer les domaines de prédominance de l'acide benzoïque et de sa base conjuguée. Justifier.

Déterminer, pour la solution (S), la valeur du rapport :

$$\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-]}$$

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_a}$$

2-1-5 Montrer que le coefficient de dissociation de l'acide benzoïque est :
Calculer α pour la solution (S). Comment évolue ce coefficient lorsqu'on dilue la solution ?

2-2 On introduit dans un bécher 100 mL d'une solution aqueuse de benzoate de sodium de concentration $5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$. On verse, dans cette solution, 25 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration 1,0 mol/L. On observe l'apparition d'un précipité blanc.

2-2-1 Placer, sur une échelle des pKa, les couples acide / base en présence dans le mélange.

2-2-2 En déduire l'équation bilan de la réaction prépondérante.

Déterminer la constante de réaction K_r . Cette réaction est-elle quantitative ?

2-2-3 Déterminer, dans ce mélange, la quantité de matière totale d'acide benzoïque.

Justifier la formation d'un précipité. Calculer sa masse.

EXERCICE 3 (20 points)

On donne les acides α -aminés suivants :

Glycine : $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$

Alanine : $\text{NH}_2 - \underset{\substack{| \\ \text{CH}_3}}{\text{CH}} - \text{COOH}$

Leucine : $\text{CH}_3 - \underset{\substack{| \\ \text{CH}_3}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\substack{| \\ \text{NH}_2}}{\text{CH}} - \text{COOH}$

3-1 Justifier les termes : acides, alpha (α) et aminés.

3-2 Indiquer le nom de ces acides α -aminés dans la nomenclature officielle.

Ces molécules sont-elles chirales ? Pourquoi ?

3-3 On veut faire la synthèse du dipeptide noté Gly \rightarrow Ala.

3-3-1 Ecrire l'équation correspondante. Indiquer (en rouge) la liaison peptidique.

La molécule du dipeptide est-elle chirale? Justifier.

3-3-2 Quelles sont les fonctions que l'on doit activer ou bloquer pour y parvenir ?

3-3-3 Citer un moyen de blocage et un moyen d'activation de la fonction carboxylique.

3-3-4 Citer un moyen de blocage de la fonction amine .

3-3-5 Si on ne prenait pas certaines précautions, combien de dipeptides obtiendrait-on ?

3-3-6 Si on prépare le dipeptide Gly \rightarrow Ala par voie chimique (amino-acides de synthèse) on obtient un mélange racémique. Expliquer ce terme .et donner les représentations de Fischer de la Gly \rightarrow Ala en indiquant brièvement les conventions de cette représentation.

3-4 L'hydrolyse d'une mole d'un tripeptide donne 2 moles de glycine et une mole de leucine.

Ecrire les formules semi-développées des 3 enchaînements différents envisageables pour le tripeptide. Les nommer.

3-5 On s'intéresse à la molécule d'alanine

3-5-1 Ecrire la formule de l'amphion correspond à l'alanine (que l'on symbolisera par Z).

3-5-2 Ecrire les deux couples acide-base Z/Z^- et Z^+/Z auxquels participe cet amphion.

EXERCICE 4. (15 points)

A 25°C, une solution contenant des ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ et des ions iodure I^- se transforme lentement. Le tableau ci-dessous traduit l'évolution d'un système contenant initialement 10 mmol de peroxydisulfate d'ammonium et 50 mmol d'iodure de potassium.

t (min)	0	2,5	5	10	15	20	25	30
n ($S_2O_8^{2-}$ (mmol)	10	9	8,3	7	6,15	5,4	4,9	4,4

4-1 Ecrire l'équation bilan de la réaction sachant qu'elle fournit du diiode et des ions sulfate.

4-2 Tracer la courbe représentant l'évolution du nombre de moles d'ions peroxydisulfate en fonction du temps : $n(S_2O_8^{2-}) = f(t)$.

4-3 Déterminer la composition du mélange réactionnel pour $t = 7,5$ min

4-4 Déterminer en précisant son unité, la vitesse de disparition des ions peroxydisulfate pour $t = 7,5$ min. Quelle est alors la vitesse de formation du diiode?

4-5 Le mélange initial est-il dans les proportions stœchiométriques? Déterminer le temps de demi-réaction.

4-6 Par quelle méthode peut-on suivre le déroulement de la réaction?

EXERCICE 5 (14 points)

Au cours d'une séance de travaux pratiques, on fait réagir entre elles deux solutions aqueuses, l'une d'éthanamine, l'autre d'acide chlorhydrique , afin de déterminer le pK_A du couple $C_2H_5-NH_3^+/C_2H_5-NH_2$. La concentration de l'acide est $C_a = 0,10$ mol/L.

On verse progressivement l'une des solutions dans $V = 10,0 \text{ cm}^3$ de l'autre et on mesure les différentes valeurs prises par le pH de la solution ainsi obtenue afin de tracer les courbes de variation du pH en fonction du volume versé.

Deux groupes d'élèves comparent les tracés (courbe n°1 et courbe n°2) qu'ils ont obtenu et constatent qu'ils n'ont pas suivi le même mode opératoire.

5-1

- Ecrire l'équation-bilan de la réaction acide-base.

- Calculer et comparer les valeurs de la concentration C_b de la solution d'éthanamine déduites de l'étude des deux courbes.

5-2 A partir de la courbe n°1, déterminer en justifiant votre réponse la valeur de la constante pK_A du couple ion éthylammonium / éthanamine.

5-3 On considère la solution obtenue quand on a versé $6,0 \text{ cm}^3$ de la solution basique dans 10 cm^3 de solution acide : le pH vaut alors 1,5 (point P de la courbe n°2).

- Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans la solution considérée.

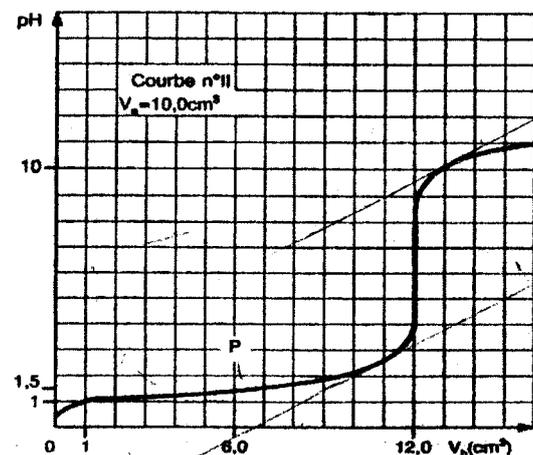
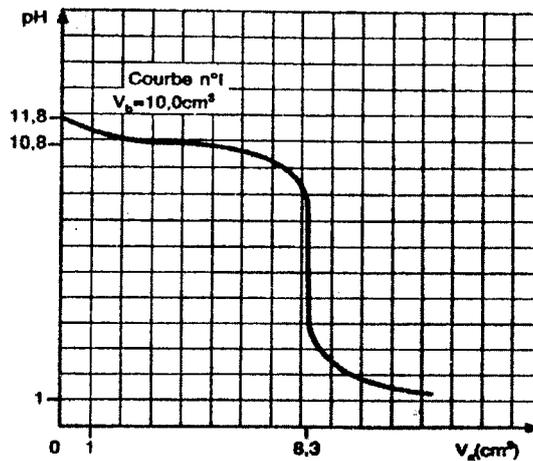
- Quelles sont les espèces chimiques majoritaires ? Expliquer comment on pourrait prévoir ce résultat sans effectuer de calcul.

5-4 Les élèves ayant obtenu le tracé de la courbe n°2 veulent déterminer le pK_A du couple $C_2H_5-NH_3^+/C_2H_5-NH_2$

.Le professeur leur conseille alors de déterminer approximativement le point de «double équivalence». Qu'est qu'on entend par double équivalence ?

Déterminer par extrapolation le point de double équivalence.

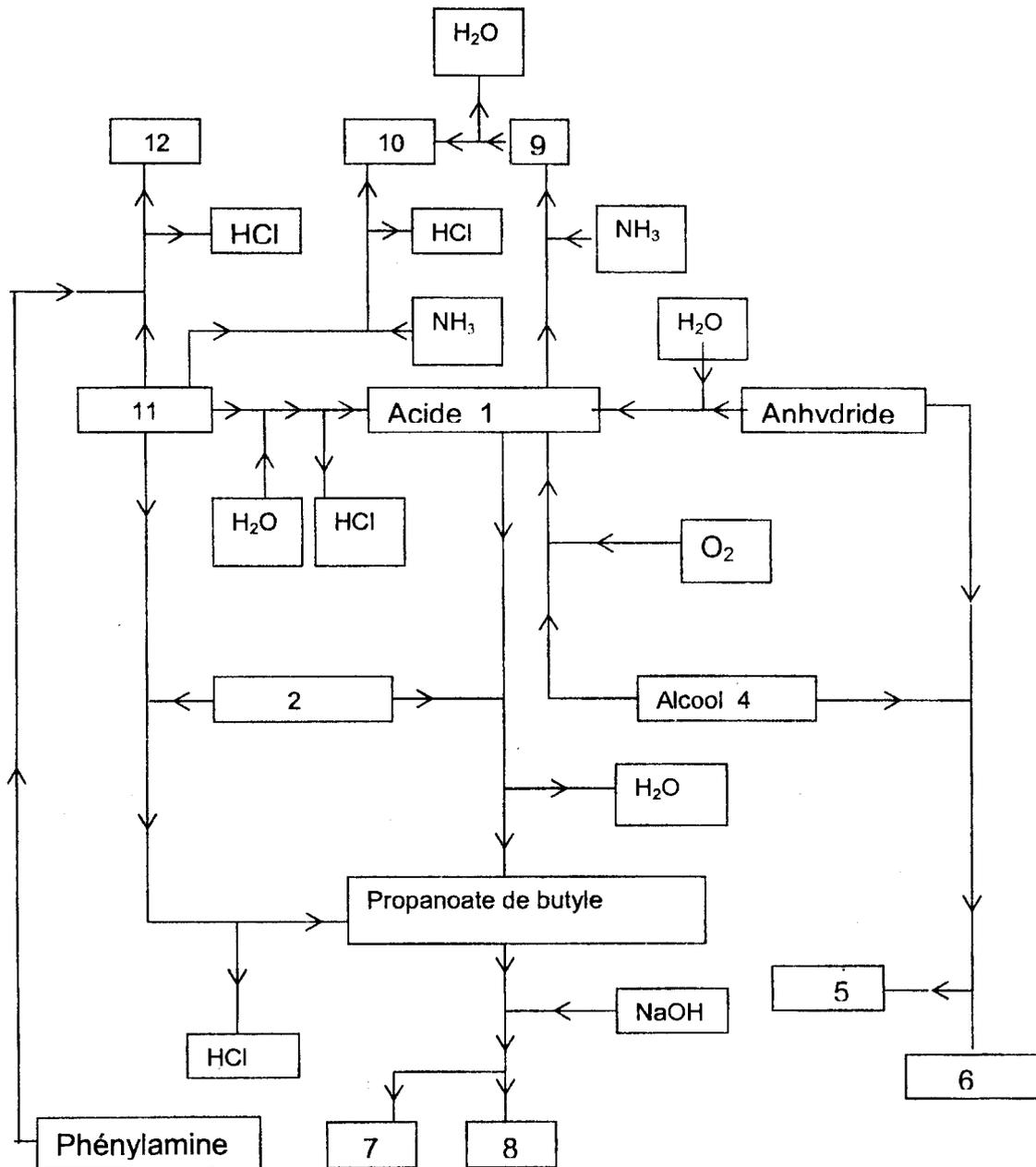
Expliquer pourquoi l'ordonnée du point de double équivalence correspond au pK_A du couple.



EXERCICE 6. (06 points)

On considère le diagramme ci-dessous.

Donner la formule semi-développée et le nom des composés correspondant aux cases numérotées de 1 à 12 (il n'est pas demandé de recopier le diagramme, donner simplement le nom, la formule semi-développée de chaque composé en précisant le numéro de la case)..



FIN DE SUJET