

EPREUVE DE CHIMIE

Durée 4 heures

L'épreuve est notée sur 100 points et comporte quatre exercices.

Données : masses atomiques molaires en $g.mol^{-1}$:

$$M(C) = 12 ; M(H) = 1 ; M(O) = 16 ; M(Na) = 23 ; M(N) = 14$$

EXERCICE 1 (25 points)

L'exercice comporte deux parties notées A et B.

PARTIE A

Les conservateurs sont des substances qui prolongent la durée de conservation des denrées alimentaires en les protégeant des altérations dues aux micro-organismes. La présence d'un conservateur dans les aliments et les boissons est repérée par un code européen (E200 à E297).

L'acide benzoïque C_6H_5-COOH (E210) et le benzoate de sodium $C_6H_5-COONa$ (E211) sont utilisés dans l'industrie comme conservateurs alimentaires pour leurs propriétés fongicides et antibactériennes. Ils sont présents en particulier dans de nombreuses boissons « light ».

Données :

- L'acide benzoïque est un solide blanc d'aspect soyeux de masse molaire $122 g.mol^{-1}$. Sa solubilité dans l'eau est de $2,4 g.L^{-1}$ à $25^\circ C$

- Couples acide-base à $25^\circ C$: $C_6H_5-COOH / C_6H_5-COO^-$: $pK_{A1} = 4,2$

H_2O / HO^- : $pK_{A2} = 14,0$

1.1. Ecrire la formule développée de l'acide benzoïque.
En déduire celle de l'acide 2-méthylbenzoïque.

1.2 On introduit une masse $m_0 = 122$ mg d'acide benzoïque dans de l'eau distillée afin d'obtenir un volume $V_0 = 100$ mL de solution. Après dissolution totale, on obtient une solution aqueuse d'acide benzoïque notée S_0 de concentration molaire C_0 . Le pH-mètre indique 3,1 pour le pH de S_0 .

1.2.1. Déterminer la valeur de la concentration molaire C_0 ? la solution est-elle saturée ? Justifier la réponse.

1.2.2. Ecrire l'équation de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau.

1.2.3. Faire l'inventaire des espèces présentes dans la solution S_0 . Préciser, sans calcul, à partir du tracé du diagramme de prédominance du couple, l'espèce du couple acide benzoïque / ion benzoate qui prédomine dans S_0 .

1.3. On ajoute à la solution S_0 quelques gouttes d'une solution concentrée de soude (hydroxyde de sodium) Le pH-mètre indique alors 6,3.

1.3.1. Indiquer à nouveau, sans calcul, quelle est l'espèce du couple acide benzoïque / ion benzoate qui prédomine alors dans la solution obtenue.

1.3.2. Écrire l'équation de la réaction qui se produit entre l'acide benzoïque et les ions hydroxyde.

1.3.3 Exprimer la constante d'équilibre K de cette réaction. Calculer K.

PARTIE B

Les esters font partie de notre vie : le monde des parfums, les arômes en cuisine. .. Ils peuvent être extraits de végétaux, mais il est parfois plus facile et moins onéreux de synthétiser leurs molécules en laboratoire.

1.4 Rappeler le groupement fonctionnel d'un ester. Donner deux exemples d'esters (formules semi-développées et noms systématiques).

1.5 Le benzoate de méthyle, ester utilisé en parfumerie, est un des constituants de diverses huiles essentielles.

On prépare le benzoate de méthyle par réaction de l'acide benzoïque avec le méthanol de formule CH_3OH

Pour réaliser cette réaction, on mélange une masse $m_1 = 12,2$ g d'acide benzoïque avec un volume $V_2 = 30$ mL de méthanol, quelques gouttes d'une solution concentrée d'acide sulfurique et quelques grains de pierre ponce. .

On chauffe à reflux pendant 60 minutes. Après refroidissement, on verse le contenu du ballon dans une ampoule à décanter contenant de l'eau glacée. On obtient alors deux phases bien distinctes. Après traitement de la phase contenant l'ester, on isole une masse égale à 9,52 g de benzoate de méthyle.

Données:

Composé	Formule	Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Masse volumique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Solubilité dans l'eau
Acide benzoïque	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$	122	1,3	Faible
Méthanol	CH_3OH	32	0,80	Forte
Benzoate de méthyle		136	1,1	Nulle

1.5.1. Au vu du mode opératoire, identifier les facteurs cinétiques sur lesquels on joue pour réaliser le plus rapidement cette synthèse.

1.5.2. Écrire l'équation de la réaction de synthèse du benzoate de méthyle.

1.5.3. Déterminer le réactif limitant. En déduire la quantité de matière théorique d'ester que l'on pourrait obtenir si la transformation était totale.

1.5.4. Définir et calculer le rendement expérimental de cette synthèse.

EXERCICE 2 (25 points)

L'exercice comporte deux parties indépendantes notées C et D

PARTIE C

Soient 3 flacons contenant chacun une solution aqueuse d'alcool. On sait que ces alcools ont la même formule brute, une seule fonction alcool, et qu'ils appartiennent à des classes différentes.

2.1 Dans une première étape, on cherche à déterminer la classe de ces alcools. Pour cela, on dispose d'une solution de dichromate de potassium acidifiée, de bleu de bromothymol, de 2,4-DNPH, de liqueur de Fehling, de nitrate d'argent ammoniacal.

Proposez des tests permettant de déterminer la classe de ces 3 alcools ?

2.2 Après avoir identifié le flacon contenant l'alcool primaire, on réalise l'expérience suivante :

On oxyde 2,2 g de l'alcool primaire avec un excès d'oxydant. L'acide obtenu est dosé. A l'équivalence, on a versé 25 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, de concentration molaire volumique $C = 1,0 \text{ mol/L}$.

En déduire la masse molaire de l'alcool et sa formule brute.

2.3 Donner une formule développée possible pour chacun des 3 alcools et préciser leur nom et leur classe.

PARTIE D

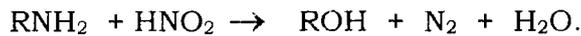
La condensation d'une molécule d'alanine et d'une molécule de glycine conduit à un dipeptide. Deux réactions sont possibles.

2.4 Ecrire les équations des deux réactions possibles en donnant les formules semi-développées des deux dipeptides.

2.5 Soit A l'un des dipeptides. Des deux formules trouvées au 2.4), on cherche celle qui correspond au composé A. Pour cela, on réalise les expériences suivantes :

Première expérience : On traite A par de l'acide nitreux HNO_2 .

Sachant que l'acide nitreux réagit sur le groupe amine suivant le schéma ci-dessous



Tout se passe comme si le groupe NH_2 était remplacé par le groupe OH .

Ecrire les formules possibles pour le composé organique C obtenu par cette réaction.

2.6 Si on hydrolyse ce composé C, on obtient entre autres, de l'acide glycolique $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$.

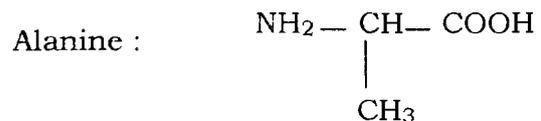
Donner l'équation de la réaction d'hydrolyse et en déduire parmi les formules trouvées au 2-4 celle qui correspond à C.

On rappelle que l'hydrolyse permet la coupure de la liaison peptidique entre les atomes de carbone et d'azote.

2.7 Ecrire la formule du dipeptide A.

Données :

On donne ci-contre les formules de l'alanine et de la glycine.



EXERCICE 3 (25 points).

3.1 L'eau oxygénée (ou peroxyde d'hydrogène), de formule H_2O_2 , se décompose lentement en milieu acide, pour former du dioxygène et de l'eau.

On dispose au laboratoire d'une solution d'eau oxygénée à 10 volumes.

On rappelle qu'un volume $v = 1,0 \text{ L}$ d'eau oxygénée à X volumes libère, dans les conditions standard de température et de pression (température $\theta = 25^\circ\text{C}$ et pression $P = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$), X litres de dioxygène gazeux. On suppose que la réaction est totale.

Données : Constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

3.1.1. Donner, en la justifiant, la représentation de Lewis de la molécule d'eau oxygénée.

3.1.2. Vérifier que le volume molaire des gaz, dans les conditions standard, est de $V_m = 24,8 \text{ L mol}^{-1}$.

3.1.3. Écrire l'équation de la décomposition de l'eau oxygénée.

3.1.4. Exprimer le volume $V(\text{O}_2)$ de dioxygène libéré par un volume V_s de solution

d'eau oxygénée à X volume. En déduire l'expression de la concentration molaire C en eau oxygénée de la solution à 10 volumes présente au laboratoire, puis vérifier que $C \approx 8,1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3.2. On étudie la décomposition d'un volume $V_0 = 2,0 \text{ mL}$ de la solution de concentration $C = 8,1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À la date $t = 0$, on bouche un flacon contenant l'eau oxygénée, on le place dans un bain-marie à 60°C et on recueille le gaz qui s'échappe par déplacement d'eau. On note V le volume de dioxygène recueilli à la date t. Les valeurs sont regroupées dans le tableau suivant :

t (heure)	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	15,0
V (cm ³)	0	6,6	11,0	14,0	16,0	17,3	18,2	18,8	19,2	19,5	19,6	19,6
X (10 ⁻³ mol)												

3.2.1 Evaluer le volume maximum $V(\text{O}_2)_{\text{max}}$ de dioxygène qui peut se former (la réaction étant supposée totale).

3.2.2. On note x la quantité de matière de dioxygène qui apparaît à la date t.

a) Recopier et compléter le tableau.

b) Tracer la courbe $x = f(t)$ avec les échelles suivantes : en abscisse 1 cm représente 1 heure, en ordonnée 1 cm représente $0,10 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

3.2.3 Définir la vitesse de formation du dioxygène. L'évaluer à $t = 5 \text{ h}$ puis à $t = 9 \text{ h}$.

3.2.4. Définir la vitesse volumique de disparition de l'eau oxygénée, puis l'exprimer en fonction de la vitesse de formation du dioxygène.

3.2.5. Comment la vitesse volumique de disparition de l'eau oxygénée évolue-t-elle au cours du temps ? Expliquer pourquoi.

3.2.6. Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Déterminer $t_{1/2}$ à l'aide du graphique.

EXERCICE 4 (25 points)

4.1 L'étiquette d'un produit anti-calcaire du commerce indique: « Efficace contre le calcaire. irritant pour les yeux et la peau, ne pas mélanger avec d'autres produits ménagers (eau de javel ou tout autre produit d'entretien), préparé à base d'une solution d'acides ».

Lorsque l'on nettoie des dépôts calcaires avec un anti-calcaire, une légère effervescence se produit. On suppose que le produit contient l'espèce acide AH, qui se dissocie totalement dans l'eau.

La concentration en acide des produits ménagers est de l'ordre de $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
On donne $K_e = 10^{-14}$.

4.1.1. Quelles sont les précautions à prendre pour utiliser ce produit ménager ?

4.1.2. Écrire l'équation de la réaction de l'acide AH sur l'eau. Quelles sont les espèces contenues dans la solution de détartrant ?

4.1.3. Le calcaire est du carbonate de calcium CaCO_3 .

a) Quels sont les ions contenus dans ce solide ?

b) Écrire l'équation de la réaction entre le calcaire et la solution acide. Quelle est la cause de l'effervescence observée ?

4.2. On désire déterminer la concentration C de la solution de détartrant en acide AH. Pour cela, on réalise un dosage par titrage pH-métrique. On dispose au laboratoire de soude de concentration $C' = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

4.2.1. Faire le schéma du montage de titrage.

4.2.2. Écrire l'équation de la réaction de titrage.

4.2.3. On veut diluer 1000 fois la solution de détartrant. Décrire avec précision le protocole à suivre.

4.3. On place $V = 10 \text{ mL}$ de la solution diluée dans un bécher; on mesure le pH de la solution. On verse ensuite un volume V' de soude avec précaution, et on relève à nouveau la valeur du pH. On réalise l'expérience pour différentes valeurs de V' ,

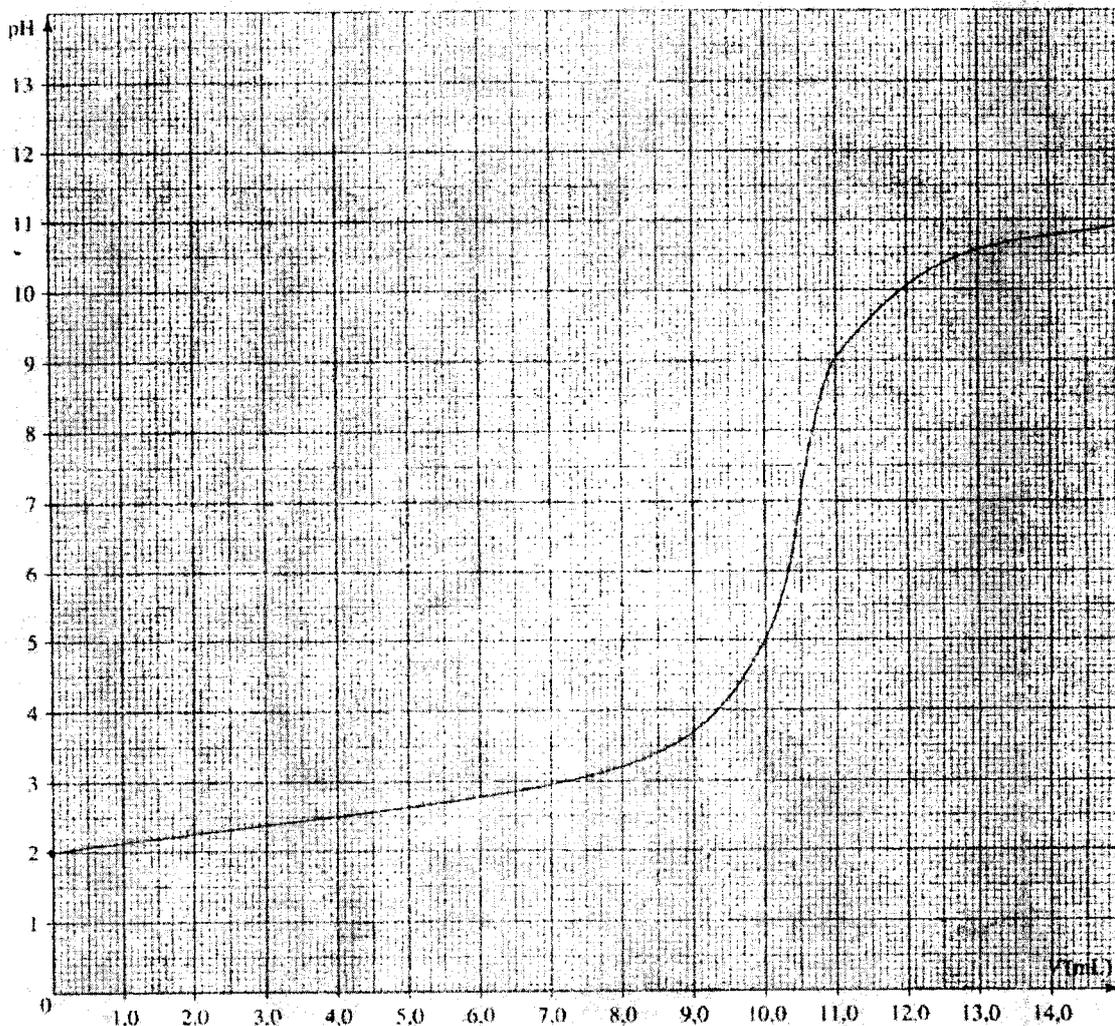
4.3.1 En utilisant sur la courbe donnée en annexe (à rendre avec la copie) le point d'abscisse $V' = 0 \text{ mL}$, vérifier que l'acide AH est totalement dissocié dans l'eau.

4.3.2 Déterminer, en indiquant la méthode, les coordonnées (V'_E, pH_E) du point équivalent E.

4.3.3 En déduire la concentration de la solution diluée puis celle de la solution de détartrant.

Annexe : Courbe donnant $\text{pH} = f(V')$ de l'exercice 4

Détacher ici la courbe et la rendre avec la copie



FIN DU SUJET.