

SYNTHESE – METHODES – CHIMIE – TERMINALE

REACTIONS ACIDE-BASE :

Cours :

Définition d'un acide/base selon Bronsted ?

.....

.....

Définir une espèce amphotère.

.....

.....

Donner les couples acide-base de l'eau, acides carboxyliques, acide carbonique et amines :

.....

.....

Méthodes :

Ecrire une réaction acide-base

- 1) Repérer les deux couples en jeu AH/A^- et BH/B^- (données ou couples à connaître)
- 2) Ecrire les deux demi-équations
- 3) En déduire l'équation de la réaction.

Amérique du Nord 2023 :

Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation de l'acide éthanoïque dans l'eau.

.....

.....

Asie 2022 :

Le vinaigre blanc est une solution aqueuse d'un acide faible appelé acide éthanoïque dont la formule chimique est $CH_3COOH(aq)$.

Données :

- Couples acide / base : $CH_3COOH(aq) / CH_3COO^-(aq)$;
 $H_2O(l) / HO^-(aq)$

Écrire la réaction support du titrage qui a lieu entre la solution de soude et le vinaigre.

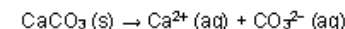
.....

.....

Asie 2022 :

Couples acide / base : $CO_2(g), H_2O(l) / HCO_3^-(aq)$; $HCO_3^-(aq) / CO_3^{2-}(aq)$

En solution aqueuse, le carbonate de calcium $CaCO_3(s)$ se dissout, selon l'équation :



8. L'ion carbonate $CO_3^{2-}(aq)$ réagit avec l'acide éthanoïque introduit en large excès. Écrire l'équation de la réaction acido-basique qui se produit entre ces deux espèces chimiques.
9. L'ion hydrogénocarbonate $HCO_3^-(aq)$ ainsi formé réagit avec l'acide éthanoïque. Écrire l'équation de la réaction acido-basique qui se produit entre ces deux espèces chimiques.
10. Montrer que l'équation de la réaction qui modélise l'action du vinaigre sur le carbonate de calcium s'écrit :
 $CaCO_3(s) + 2 CH_3COOH(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + CO_2(g) + H_2O(l) + 2 CH_3COO^-(aq)$
11. Indiquer, en le justifiant, le caractère acide-base de l'ion hydrogénocarbonate $HCO_3^-(aq)$.

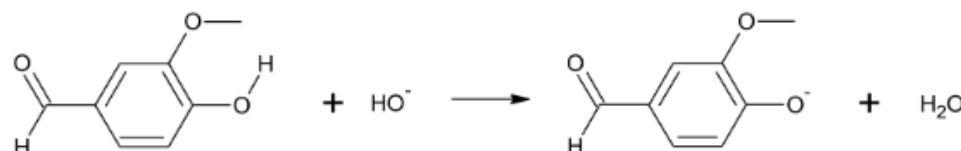
.....

.....

.....

.....

Amérique du sud 2022

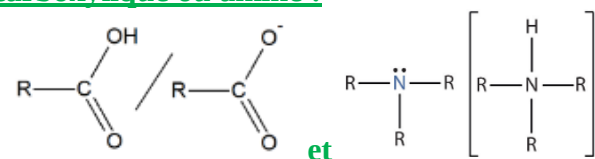


Identifier les deux couples acide/base mis en jeu lors de cette réaction.

.....

.....

Déterminer le schéma de Lewis/semi-développés d'un acide carboxylique ou amine :



Asie 2022 :

Représenter le schéma de Lewis de l'acide éthanoïque CH_3COOH .

.....

.....

Métropole septembre 2022 :

Représenter le schéma de Lewis de la base conjuguée de l'acide éthanoïque.

METHODES PHYSIQUE D'ANALYSE

Cours :

Expression du pH en fonction de la concentration de H_3O^+

.....

.....

Donner la loi de Beer-Lambert et son domaine de validité

.....

.....

Donner la loi de Kohlrausch et son domaine de validité

.....

.....

Méthodes :

Calculer le pH ou la concentration de H_3O^+

$$pH = -\log [H_3O^+] \quad \text{et} \quad [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

Polynésie 2008 :

Mickaël se demande si deux solutions d'acides différents, mais de même concentration, ont le même pH. Il dispose d'une solution de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique) S_1 et d'une solution d'acide éthanóïque S_2 de même concentration en soluté apporté $c = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Il mesure un pH de 2,0 pour S_1 et un pH de 3,4 pour S_2 .

Déterminer la concentration des ions oxonium dans chacune des solutions.

.....

.....

Pondichéry 2016 :

Une solution « pH minus » vendue pour faire baisser le pH dans un aquarium contient des ions H_3O^+ à la concentration de $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Pour mettre en œuvre une des techniques, un aquariophile conseille sur un forum de prélever de l'eau de l'aquarium dans un récipient propre afin de diluer 50 fois la solution de « pH minus » avant de l'introduire dans l'aquarium. Déterminer la valeur du pH de la solution versée dans l'aquarium.

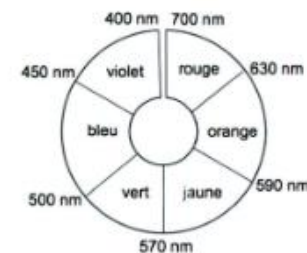
.....

.....

Déterminer la longueur d'onde de réglage d'un spectrophotomètre et déterminer la couleur de la solution :

1) Lire le λ du maximum de la courbe

2) Dans le cercle chromatique, lire la couleur associée à λ , la couleur de la solution est la couleur opposée à λ



Asie 2023 :

Le spectre d'absorption de l'espèce FeL^+ est présenté sur la **figure 1** ci-dessous.

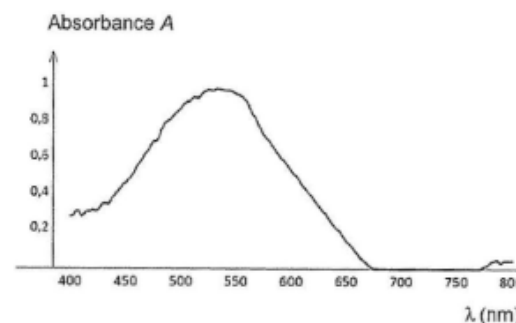


Figure 1 – Spectre d'absorption de l'espèce FeL^+

Indiquer la couleur de l'espèce chimique FeL^+ à partir de son spectre d'absorption (**figure 1**).

.....

.....

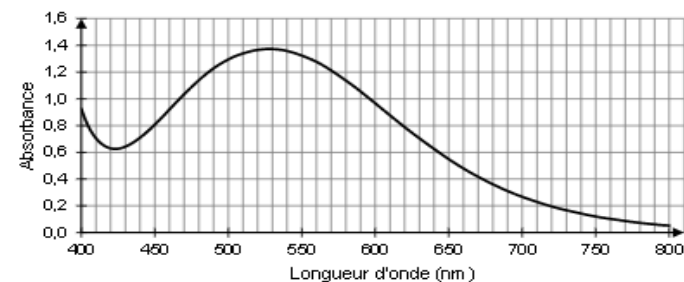


Figure 2. Spectre d'absorption d'une solution aqueuse de l'espèce colorée B à la concentration $1,74 \text{ mmol.L}^{-1}$

Q5. Proposer une valeur de la longueur d'onde appropriée pour le dosage par étalonnage et en déduire la couleur de la solution contenant l'espèce B.

Protocole de dilution :

- 1) Prélever $V_{mère}$ à l'aide d'une pipette jaugée et introduire le volume dans une fiole jaugée de volume V_{fille} .
- 2) Ajouter de l'eau distillée, agiter
- 3) Compléter jusqu'au trait de jauge, on doit avoir :

$$F = \frac{V_{fille}}{V_{mère}} = \frac{c_{mère}}{c_{fille}}$$

F : facteur de dilution (si on dilue 10 fois, F = 10)

Amérique du Nord 2021 :

Pour préparer 50,00 mL de chaque solution Si de la gamme d'étalonnage, on prélève un volume V_i de solution mère auquel on ajoute 1,00 mL de solution de thiocyanate de potassium puis on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée.

Solution Si	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅
Concentration en masse C_i des ions fer III (mg.L ⁻¹)	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00

A.2. Nommer la verrerie nécessaire à la préparation de la solution S₅ en justifiant la réponse par un calcul.

Métropole septembre 2023 :

À partir de la solution d'éthanoate de sodium (Na^+ ; CH_3CO_2^-) présente dans la chauffeurette, on prépare 50,0 mL de solution diluée 25 fois. On note S la solution obtenue.

Q1. Décrire le protocole expérimental permettant de préparer la solution S. Indiquer, en justifiant, les volumes de la verrerie utilisée.

Protocole de dissolution :

- 1) Prélever une masse m de solide
- 2) Ajouter de l'eau distillée, agiter
- 3) Compléter jusqu'au trait de jauge, on doit avoir :

$$c = \frac{m}{M \times V} \text{ avec } c \text{ en mol/L}$$

L'équation de dissolution est $A_n B_m \rightarrow nA + mB$ avec A et B des ions
Ions classiques SO_4^{2-} ; Cl^- ; K^+ ; F^- ; NO_3^- ; HO^- ; Na^+

Amérique du Nord 2021 :

Afin d'obtenir une gamme étalon colorée, on ajoute des ions thiocyanate aux ions fer III. On réalise la gamme étalon à partir d'une solution mère S₀ contenant des ions fer III en milieu acide à la concentration en masse en ions fer III : $C_{\text{Fe}^{3+}} = 25,0 \text{ mg.L}^{-1}$

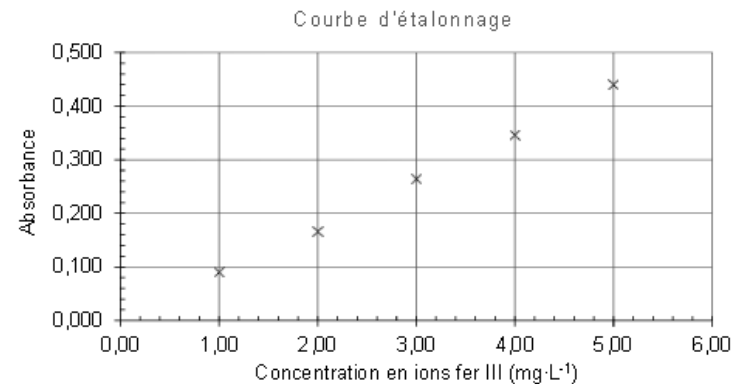
On prépare 250,00 mL de solution mère S₀ par dissolution de chlorure de fer III hexahydraté solide de formule $(\text{FeCl}_3, 6 \text{ H}_2\text{O})$.

A.1. Écrire l'équation de la dissolution du chlorure de fer III hexahydraté ($\text{FeCl}_3, 6 \text{ H}_2\text{O}$) solide et déterminer la masse de soluté nécessaire à l'obtention de S₀.

Justifier que la loi de Beer Lambert est valide :

Il suffit d'avoir un graphique représentant une droite passant par l'origine car Beer-Lambert traduit une situation de proportionnalité.

Amérique du Nord 2021 :



B.1. Expliquer pourquoi la représentation graphique précédente est compatible avec la loi de Beer-Lambert.

- Masse volumique de la crème : $\rho(\text{crème}) = 860 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.
- L'ion salicylate en solution aqueuse est obtenu par dissolution du salicylate de sodium solide NaHL dans l'eau ;
- Masse molaire du salicylate de sodium : $M(\text{NaHL}) = 160,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Masse molaire de l'ion salicylate : $M(\text{HL}^-) = 137,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

9. Comparer le résultat obtenu expérimentalement à celui indiqué sur l'étiquette du flacon.

Métropole 2023 :

➤ extrait de la notice d'un sachet de médicament contenant de l'acide acétylsalicylique :

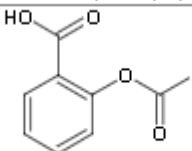
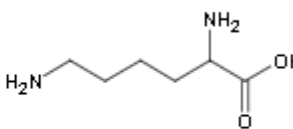
Utilisation : sachet dose de 1,0 g à dissoudre dans l'eau

Principe actif : ion acétylsalicylate

Composition : 900 mg d'acétylsalicylate de DL-lysine équivalent à un apport de 500 mg en acide acétylsalicylique

On dissout le sachet dans 40 mL d'eau et on obtient une solution S.

On appelle B l'acide acétylsalicylique.

	Acide acétylsalicylique	DL-Lysine
Formule topologique		
Formule brute	$C_9H_8O_4$	$C_6H_{11}N_2O_2$
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	180,2	146,2

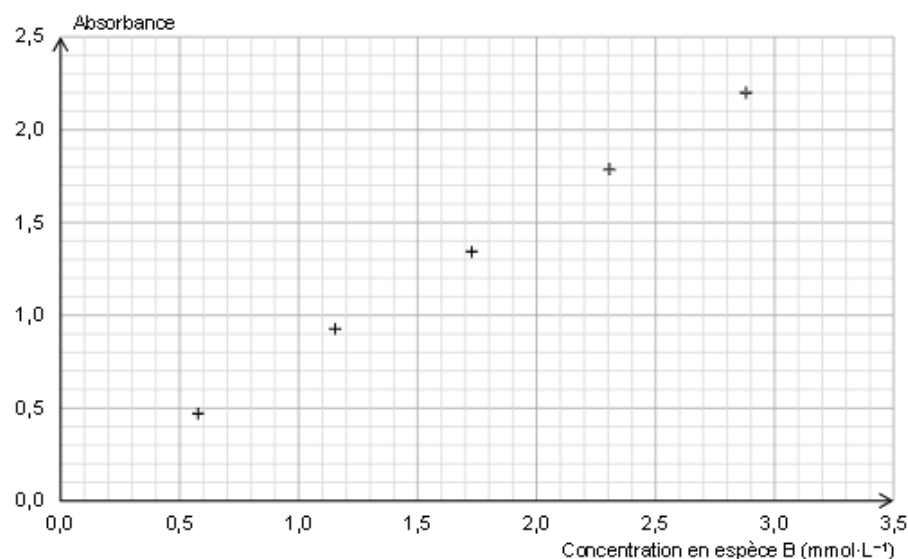


Figure 3. Absorbance en fonction de la concentration en espèce B

La mesure de l'absorbance de la solution S obtenue à partir du sachet de médicament donne $A = 0,80$.

Q6. En considérant que l'incertitude-type associée à la détermination de la masse a pour valeur $u(m) = 30$ mg, vérifier si la masse équivalente m_{exp} d'acide acétylsalicylique présente dans le sachet est en accord avec les informations présentes sur la notice.

- 1) Faire le bilan des ions présents en solution (attention penser aux ions spectateurs !!!)
- 2) Ecrire la loi de Kohlrausch.
- 3) Etablir des relations entre les concentrations des ions (éventuelle égalité à l'aide d'un tableau d'avancement par exemple).

L'équation de la réaction modélisant la transformation entre l'acide butanoïque et l'eau est la suivante : $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

On mesure les conductivités σ de chaque solution à l'état final. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-après :

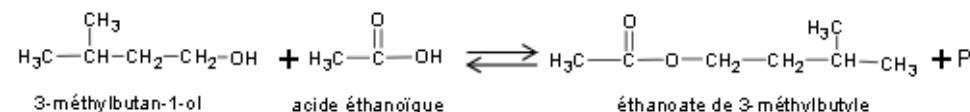
Solution	1	2	3
$c \text{ (mmol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	10,0	5,00	1,00
$\kappa \text{ (mS} \cdot \text{m}^{-1}\text{)}$	14,70	10,31	4,45

Déterminer la concentration de H_3O^+ du mélange 1

Exploiter un spectre d'absorption IR pour identifier un groupe caractéristique.

Métropole 2023 :

L'équation de la réaction de synthèse de l'éthanoate de 3-méthylbutyle est la suivante :

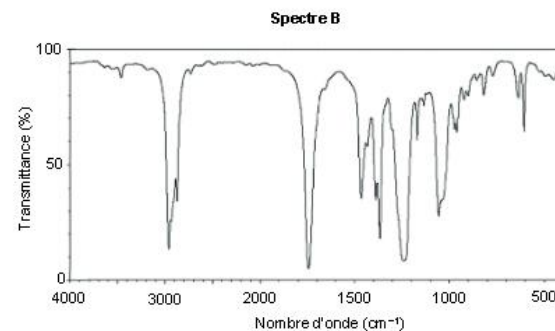
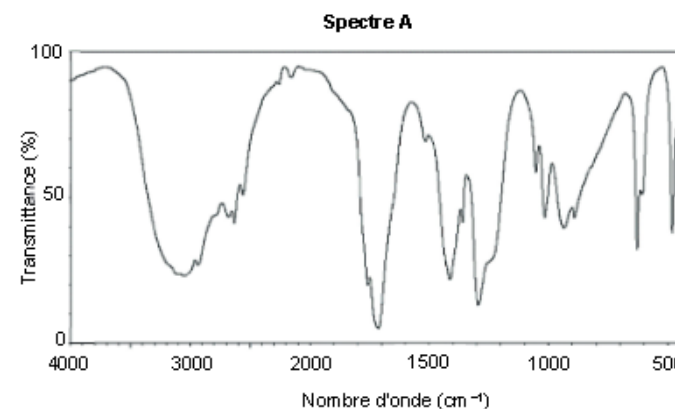


Données :

- table de données de spectroscopie infrarouge :

Liaison	O—H	C—H	C=C	C=O
Nombre d'onde (en cm^{-1})	3200 – 3700	2850 – 3100	1620 – 1680	1650 – 1750
Allure de la bande caractéristique	Forte et large	Forte	Faible et fine	Forte et fine

Q3. Attribuer, à l'aide des données et en justifiant, chacun des spectres A et B représentés ci-après soit à l'acide éthanique, soit à l'éthanoate de 3-méthylbutyle.



METHODES CHIMIQUES D'ANALYSE

Cours :

Donner la définition de l'équivalence

.....

.....

Donner les formules de la masse, de la concentration molaire, du %massique, de la densité, de la masse volumique, du volume molaire, de la concentration massique (ou titre)

.....

.....

Donner les trois caractéristiques d'une réaction de dosage

.....

.....

Calculer une masse, quantité de matière, concentration, %massique, masse volumique.....

On part d'une formule correspond à ce que l'on cherche. Par exemple si on cherche une concentration molaire :

$$c = \frac{n}{V}$$

On fait le bilan de ce que l'on connaît dans la formule. Ce que l'on ne connaît pas, on le remplace avec une autre formule en fonction des infos données dans l'énoncé. Par exemple si je ne connais pas n mais on me donne M je pense à $n = \frac{m}{M}$. On obtient alors :

$$c = \frac{m}{M \times V}$$

On répète si nécessaire par exemple avec un %massique si m non connu.

$$m = \%m \times \frac{m_{\text{totale}}}{100}$$

On obtient alors :

$$c = \frac{\%m \times m_{\text{totale}}}{100 \times M \times V}$$

Si vous avez du mal avec les fractions, inutile de s'acharner sur des simplifications littérales et passer à l'application numérique si vous connaissez toutes les données.

2022 Centres étrangers :

L'étiquette du flacon de la solution commerciale porte l'indication « 65 % », qui est la valeur du pourcentage en masse d'acide formique contenu dans la solution commerciale.

Données :

- Pictogramme visible sur le flacon d'acide formique :
- Densité de la solution S_0 d'acide formique : $d = 1,15$
- Masse volumique de l'eau : $\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$
- Masse molaire moléculaire de l'acide formique : $M = 46,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Couples acide / base :
 $\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-$
 $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$

Montrer que, si l'indication « 65 % » portée sur l'étiquette est exacte, la concentration en acide formique de la solution commerciale a pour valeur $C_0 = 16,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

2022 Amérique du sud :

Données :

- 100 g de solution désinfectante contient 1,75 g d'acide lactique ;
- molaire de l'acide lactique : $M = 90,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- masse volumique de la solution désinfectante : $\rho = 1,00 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$;

Vérifier que la valeur de la concentration en acide lactique apporté dans la solution désinfectante est voisine de $C = 0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

.....

.....

.....

.....

.....

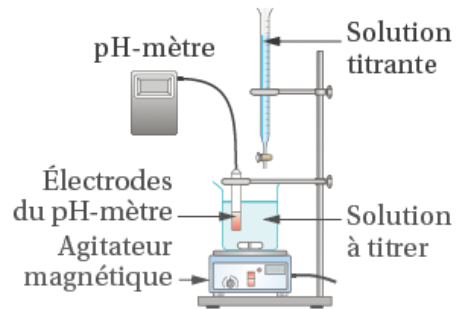
.....

.....

.....

Réaliser le schéma de montage d'un titrage pH-métrique/conductimétrique.

Remplacer le pH-mètre par un conductimètre si titrage conductimétrique



Asie 2021 :

Un titrage de l'acide méthanoïque contenu dans une solution commerciale de traitement anti-acarien par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium est réalisé en mettant en œuvre le protocole suivant.

Protocole du titrage :

- Diluer 1 000 fois la solution commerciale.
- Prélever un volume $V_a = 20,0$ mL de la solution diluée S_a de concentration C_a .
- Titrer le prélèvement par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) de concentration $C_b = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le suivi du titrage est effectué par pH-métrie.

5. Faire un schéma légendé du dispositif expérimental utilisé pour réaliser le titrage.

Ecrire la réaction du support du dosage :

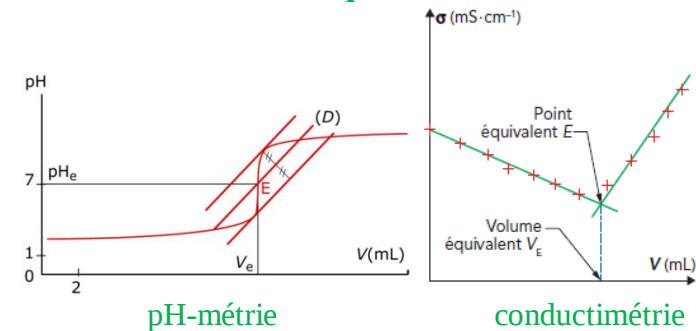
C'est souvent une réaction acide/base (voir le chapitre correspondant)

La réaction a pour réactifs : titrée + titrant =>

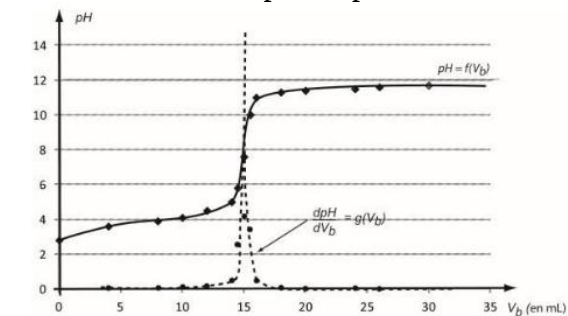
Asie 2021 (celui en haut)

Écrire, en la justifiant, l'équation de la réaction support du titrage.

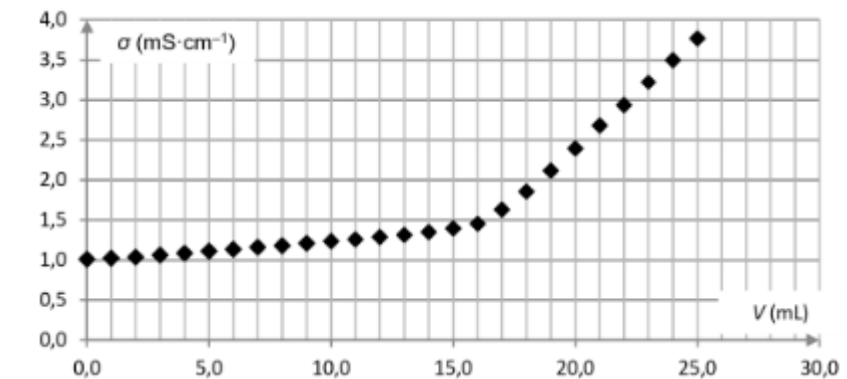
Déterminer le volume équivalent



Asie 2021 et métropole septembre 2023 :



Déterminer le volume équivalent :



Déterminer le volume équivalent :

Exploiter un titrage pour trouver une quantité de matière ou autre...

- 1) Ecrire la réaction de support : $a \text{ Trité} + b \text{ Titrant} \Rightarrow \dots$
- 2) Faire un schéma
- 3) Trouver le volume équivalent
- 4) Utiliser la formule de l'équivalence : $\frac{n(\text{Titrant})}{b} = \frac{n(\text{titré})}{a}$
- 5) Toujours remplacer $n(\text{titrant})$ par $c_{\text{titrant}} \times V_{\text{eq}}$
- 6) Transformer éventuellement l'expression pour obtenir une concentration, masse, %massique,.... ATTENTION AUX EVENTUELLES DILUTIONS.
- 7) Comparer éventuellement la valeur trouvée à une valeur de référence via un calcul d'incertitude ou d'écart relatif.

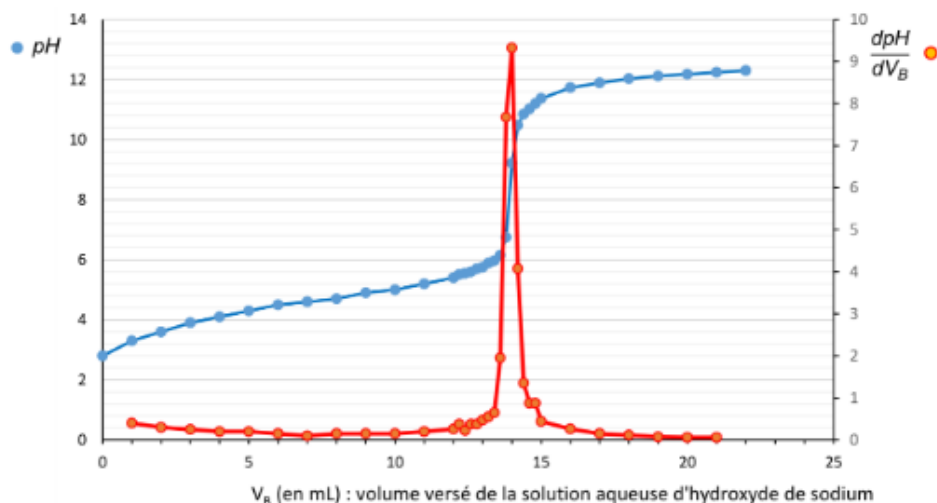
Centres étrangers 2 2023

Un vinaigre commercial à 8 % est une solution aqueuse d'acide éthanoïque de formule CH_3COOH contenant 8 g d'acide éthanoïque pour 100 g de solution. Pour vérifier la valeur de ce pourcentage, appelé pourcentage massique, on réalise un dosage par titrage à l'aide d'un suivi pH-métrique. La solution commerciale est diluée 10 fois. On obtient une solution notée S dont on prélève 10,0 mL que l'on titre par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration C_B égale à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Données :

- masse volumique à $T = 20^\circ\text{C}$ du vinaigre commercial : $\rho = 1,01 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$;
- masses molaires atomiques :

$$M_{\text{H}} = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} ; M_{\text{C}} = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} ; M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}.$$



En déduire le pourcentage massique en acide éthanoïque obtenu expérimentalement et le comparer à la valeur annoncée par le fabricant, sachant que l'incertitude-type du titrage sur le pourcentage massique vaut $u(\%) = 0,2 \%$.

A.5. Déterminer la masse de chlorure d'ammonium apportée par l'éleveur quotidiennement à l'agneau et comparer ce résultat à la valeur préconisée par le site *des partenaires de la production ovine en France*.

Justifier l'allure d'une courbe de suivi conductimétrique

1) Faire un bilan des ions en solution, sans oublier les ions spectateurs, avant et après l'équivalence. Les présenter sous forme d'un tableau et déterminer si leur concentration augmente ou diminue ou pas présent ou constant. Pour cela raisonner à l'aide de l'équation du titrage.

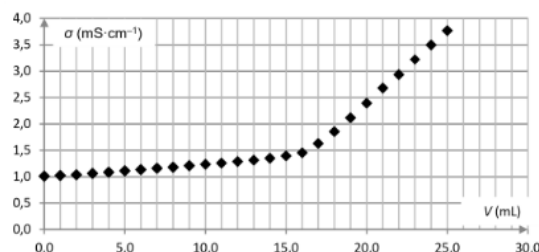
2) Ecrire la loi de Kohlrausch. Si il y a une tendance contradictoire (la concentration d'un ion descend mais celle d'un autre augmente) c'est l'ion qui possède la conductivité molaire ionique qui permet de déterminer si la pente est croissante ou décroissante. Pour deux montées (ou descentes) successives, la différence de pente peut également s'expliquer à partir des conductivités molaires ioniques plus ou moins fortes.

Métropole 2022 :

À partir de la solution d'éthanoate de sodium (Na^+ ; CH_3CO_2^-) présente dans la chauffelette, on prépare 50,0 mL de solution diluée 25 fois. On note S la solution obtenue.

On réalise un titrage avec suivi conductimétrique de la solution S. Pour cela un volume $V_S = 10,0$ mL de solution S est prélevé puis versé dans un bécher auquel sont ajoutés environ 250 mL d'eau distillée. L'ensemble est alors titré par une solution aqueuse titrante d'acide chlorhydrique de concentration $C = 2,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La réaction support du titrage a pour équation : $\text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.



Concentrations	Avant l'équivalence	Après l'équivalence
$[\text{Na}^+]$		
$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$		
$[\text{H}_3\text{O}^+]$		
$[\text{Cl}^-]$		

Q3. En utilisant les conductivités molaires ioniques des espèces présentes, justifier sans calcul l'allure de la courbe de la figure 1.

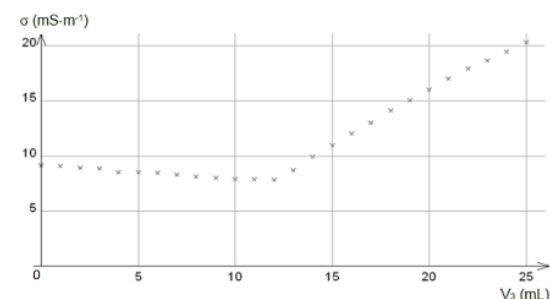
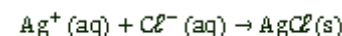
➤ valeurs de la conductivité molaire ionique λ à 25 °C de quelques ions :

Ions	H_3O^+	Cl^-	Na^+	CH_3CO_2^-
λ en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	35,0	7,6	5,0	4,1

Liban 2021

On prélève un volume $V_1 = 100,0$ mL d'eau de source que l'on introduit dans un grand bécher dans lequel on plonge une cellule conductimétrique. À l'aide d'une burette graduée, on ajoute progressivement une solution aqueuse de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+(\text{aq})$, $\text{NO}_3^-(\text{aq})$) de concentration $C_1 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La conductivité σ du mélange dans le bécher, maintenu sous une agitation régulière, évolue en fonction du volume V_2 de la solution de nitrate d'argent ajoutée. Le tracé de cette évolution est représenté en figure 2.



Données :

- Conductivités molaires ioniques à 25°C :

ions	ion nitrate NO_3^-	ion chlorure Cl^-	ion argent Ag^+	ion sodium Na^+
λ ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	7,1	7,7	6,2	5,0

12. Justifier les évolutions de la conductivité σ de la solution contenue dans le bécher avant et après l'équivalence.

.....

 ;

1) On effectue une réaction chimique non totale de l'espèce A en quantité inconnue avec un autre réactif B que l'on met en excès mais avec une quantité connue.

2) On réalise un titrage ensuite ce qui reste de B ou le produit de la réaction précédente.

3) On utilise un tableau d'avancement de l'équation de l'étape 1 pour trouver la donnée manquante.

2023 Centres étrangers

Partie B - Dosage par titrage conductimétrique des ions nitrate dans l'eau étudiée

Une autre méthode de dosage consiste à faire réagir les ions nitrate, NO_3^- , en milieu acide, avec une quantité connue d'ions Fe^{2+} . Cette quantité notée $n(\text{Fe}^{2+})$ totale est largement suffisante pour consommer tous les ions nitrate : c'est l'étape 1.

On titre ensuite les ions Fe^{2+} en excès (qui n'ont pas réagi précédemment) à l'aide d'un dosage par titrage conductimétrique : c'est l'étape 2.

Données

- Masses molaires :

$$M(\text{NO}_3^-) = 62,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ; M(\text{Fe}^{2+}) = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ; M(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 216 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- Protocole du titrage :

ÉTAPE 1 : on prélève un volume $V = 250,0 \pm 0,2$ mL de l'eau étudiée dans la **partie A**. On fait réagir ce volume avec une solution acidifiée contenant $n(\text{Fe}^{2+})_{\text{totale}} = 4,0 \times 10^{-3}$ mol d'ions Fe^{2+} .

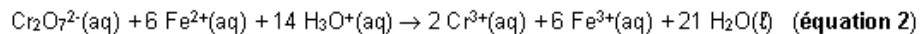
L'équation de la réaction est la suivante :



On note $n(\text{Fe}^{2+})_{\text{excès}}$ la quantité de matière en ions Fe^{2+} encore présente à l'état final de la réaction d'équation 1.

ÉTAPE 2 : la quantité de matière $n(\text{Fe}^{2+})$ excès est déterminée à l'aide d'un titrage par les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ d'une solution aqueuse de dichromate de potassium pour laquelle $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = C = 5,0 \times 10^{-2} \pm 0,2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

L'équation de la réaction support de ce titrage s'écrit :



Le volume équivalent est de 12,0 mL

4. Identifier le réactif titré et le réactif titrant lors du titrage de l'ÉTAPE 2.
5. À partir de l'exploitation de la **figure 2**, montrer que la quantité de matière des ions Fe^{2+} qui ont été versés en excès $n(\text{Fe}^{2+})_{\text{excès}}$ vaut environ 36 mmol.

La quantité d'ions nitrate recherchée $n(\text{NO}_3^-)$ peut être calculée à partir de la quantité d'ions Fe^{2+} initialement introduite lors de l'ÉTAPE 1, $n(\text{Fe}^{2+})_{\text{totale}}$, et à partir de la quantité d'ions Fe^{2+} titrée lors du titrage $n(\text{Fe}^{2+})_{\text{excès}}$ en utilisant la relation suivante :

$$n(\text{NO}_3^-) = \frac{1}{3} [n(\text{Fe}^{2+})_{\text{totale}} - n(\text{Fe}^{2+})_{\text{excès}}]$$

6. Justifier cette relation.
7. Calculer la quantité d'ion nitrate $n(\text{NO}_3^-)$ présente dans l'échantillon d'eau. En déduire que la concentration en masse en ion nitrate t_2 vaut environ $33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

This image shows a full page of white paper with horizontal dotted lines. The dots are small, black, and evenly spaced along each line. There are approximately 20 lines across the page, providing a guide for handwriting practice or journaling.

Utiliser un programme PYTHON pour tracer l'évolution des quantités de matière des réactifs et produits au cours du temps.

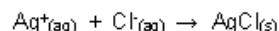
Il s'agit le plus souvent de modifier ou compléter des lignes de codes. Il faut surtout réussir à faire la correspondance entre les notations chimiques et informatiques qui diffèrent mais souvent il suffit de traduire les formules chimiques avec les données du codes python. Par exemple la multiplication s'écrit * et on ne peut pas mettre d'écriture en indice...

Nouvelle calédonie 2022 :

La concentration en masse en ions chlorure de l'eau douce qui se trouve proche de la zone de pompage doit être surveillée. Pour cela, un prélèvement d'eau de 50,0 mL est effectué au niveau du pompage.

On titre ensuite les ions chlorure de cette solution d'eau par une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ + $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$) de concentration en quantité de matière $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le titrage est suivi par conductimétrie. L'équation de la réaction support du titrage est :



Ce titrage peut être modélisé en utilisant le langage de programmation Python (extrait en **figure 3**). L'objectif est de visualiser l'évolution des quantités de matière des ions $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$, des ions $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$, et du produit $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ au cours du titrage (**figure 4**).

- C.1.** Les quantités de matière nA, nB et nC, mentionnées et calculées aux lignes 21, 22, 23, 28, 29 et 30 du programme Python (**figure 3**) sont représentées sur la **figure 4**. Grâce à cette dernière et avec justification, identifier les espèces chimiques A, B et C.
- C.2.** Compléter la ligne 15 du programme Python de la **figure 3** afin qu'il calcule la concentration en quantité de matière en ions chlorure.

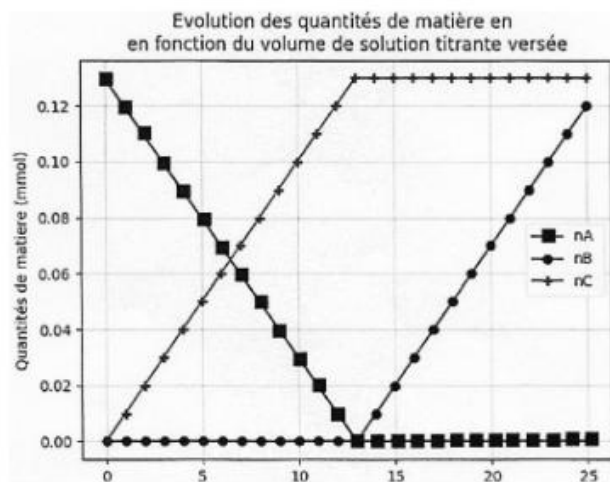


Figure 4 : Évolutions des quantités de matière des ions $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$, des ions $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$, et du produit $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ au cours du titrage obtenues à l'aide du programme écrit en langage Python

```

1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3
4 # Définition des quantités de matière de A, B et C
5 nA=[]
6 nB=[]
7 nC=[]
8
9 # Conditions expérimentales
10 cB = 0.01 # Saisie de la concentration de la solution titrante (mol/L)
11 vA = 50 # Saisie du volume initial de solution titrée (mL)
12 VE = 13 # Saisie du volume équivalent (mL)
13
14 # Calcul de la concentration en quantité de matière en ions chlorure
15 cA = ?
16 print("Concentration en quantité de matière en ions chlorure = ",cA,"mol/L")
17
18 # Calcul des quantités de matière en mmol avant et à l'équivalence
19 # en fonction du volume V de solution titrante versé
20 def avant_Eqv(V):
21     nA.append(cA*vA - cB*V)
22     nB.append(0)
23     nC.append(cB*V)
24
25 # Calcul des quantités de matière en mmol après l'équivalence
26 # en fonction du volume V de solution titrante versé
27 def apres_Eqv(V):
28     nA.append(0)
29     nB.append(cB*V - cA*vA)
30     nC.append(cA*vA)

```

Figure 3 : Extrait du programme écrit en langage Python

Cours :

2) Si $Q_{r,i} < K$ alors le sens d'évolution est direct sinon le sens est indirect.

- Équation de la réaction modélisant la transformation qui se produit lors du test de

- $$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{FeSCN}]^{2+}(\text{aq})$$

- On dissout une quantité de matière $n_1 = 1,0 \times 10^{-3}$ mol d'ions fer (III) $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ et une quantité de matière $n_2 = 5,0 \times 10^{-4}$ mol d'ions thiocyanate $\text{SCN}^{-}(\text{aq})$ dans un volume $V = 500,0$ mL d'eau.

A22. En déduire le sens d'évolution spontané de la transformation.

a

a

a

a

Dans un bécher, on verse un volume $V_1 = 50,0 \text{ mL}$ de solution aqueuse de chlorure de fer II

Dans un second bécher, on verse un volume $V_2 = 50,0 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate d'aluminium

Les deux béchers sont reliés par un pont salin et les deux plaques métalliques sont reliées par un ampèremètre et une résistance montés en série.

$$2 \text{Al(s)} + 3 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2 \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{Fe(s)}$$

A.1. Exprimer le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$.

A.2. Calculer, à l'état initial, la valeur de la concentration en quantité de matière des ions $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ et celle des ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$.

A.3. Calculer la valeur du quotient de réaction initial $Q_{r,i}$ puis en déduire le sens d'évolution spontanée de la transformation.

[illegible]

[illegible]

LES PILES

Cours :

Quel est le rôle d'un pont salin ou d'une membrane ?

Définir la cathode et l'anode, la formule de la charge d'une pile

Définir un réducteur et un oxydant

Donner des oxydants/réducteurs usuel :

Ecrire une équation d'oxydo-réduction

1) Ecrire les deux demi-équations

- Equilibrer les atomes autres que H et O avec des coefficients stoechiométriques devant Ox ou Red.
- On équilibre les O avec H_2O (on cherche y)
- On équilibre les H avec H^+ (on cherche x)
- On équilibre les charges avec les électrons (on cherche n).

2) On multiplie une (ou les deux équations) par un nombre entier permettant d'obtenir un même nombre d'électrons échangés dans chaque demi-équation.

3) On somme les deux équations (partie oxydant de l'une avec partie réducteur de l'autre, etc...)

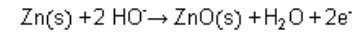
Amérique du Nord 2021

- Couples oxydant/réducteur mis en jeu : $Al^{3+}(aq) / Al(s)$; $O_2(aq) / HO^-(aq)$

Ecrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique de corrosion de l'aluminium par le dioxygène dissous.

Amérique du Nord 2021

Demi-pile (1)



Demi-pile (2)

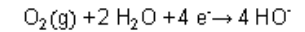


Figure 1. Schématisation du fonctionnement d'une pile « zinc-air ».

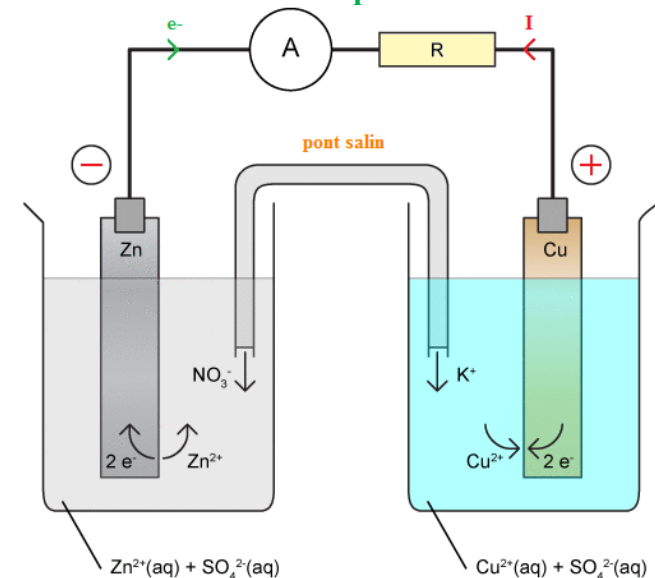
- Ecrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction modélisant la transformation chimique qui se produit lorsque la pile fonctionne.

Justifier le caractère réducteur des métaux du bloc s

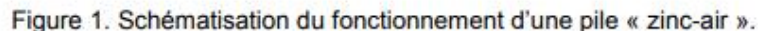
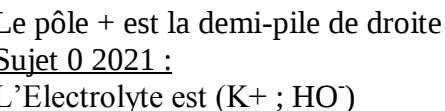
- Ecrire la configuration électronique du métal
- Déterminer l'ion majoritaire formé
- En déduire que le métal cherche à perdre des électrons

La configuration électronique d'un atome de lithium est $1s^2 2s^1$. Justifier qu'un atome de lithium donne un ion monoatomique Li^+ . Préciser, en justifiant la réponse, si le lithium métallique est un réducteur ou un oxydant.

Schématiser le fonctionnement d'une pile



Pole + = Cathode (réduction) et pole - = anode (oxydation)

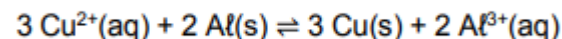


- ## Déterminer la capacité d'une pile et son temps de fonctionnement

- 1) Calculer les quantités initiales des réactifs.
- 2) Déterminer $x_{\max}$ (les réactions des piles sont totales)
- 3) Calculer Q en comparant $x_{\max}$ et le nombre électrons échangés à partir de la demi-équation du réactif limitant
- 4) Pour le temps de fonctionnement, on a $Q = I \cdot t$

Métropole septembre 2021

Pour réaliser la pile étudiée, deux solutions aqueuses sont préparées : une de sulfate d'aluminium notée S, et une de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$; $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$), notée S', toutes les deux sont à la concentration en soluté apporté de $C = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le sulfate d'aluminium est un solide de formule $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{s})$, disponible sous forme de poudre.



Chaque demi-pile contient 50 mL de solution. Une pile commercial a une capacité de 2800 mAh

- charge élémentaire : $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$;
 - constante d'Avogadro : $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
 - $1 \text{ mAh} = 3,60 \text{ C}$.
7. Capacité électrique de la pile.
- 7.1. Déterminer quel est le réactif limitant.
- 7.2. Déterminer la capacité électrique Q de la pile du laboratoire, puis la comparer aux piles commerciales de type « AA ».

7.3 Quelle est la durée de fonctionnement pour une intensité de 2 A ?

[illegible]

FORCES DES ACIDES ET BASES :

Cours :

Donner l'expression du K_a d'un acide AH. Donner le K_e

Donner l'expression du pK_a en fonction de K_a

Donner la définition d'un acide fort/base forte (vs faible)

Quelles sont les propriétés d'une solution tampon ?

Citer le nom des acides et bases courantes ainsi que leur formule :

Déterminer si un acide est fort ou non

1) Dresser le tableau d'avancement afin de déterminer le taux d'avancement.

2) Si le taux d'avancement est proche de 1 = acide fort

Sinon acide faible

Autre technique : Si on a le pH et la concentration en soluté apporté,

Si $pH = -\log C$ alors l'acide est fort (sinon faible).

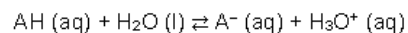
Si $pH = 14 + \log C$ alors la base est forte (sinon faible)

2023 Réunion :

On notera dans cette partie, pour simplifier, l'acide butyrique $AH_{(aq)}$ et sa base conjuguée $A^-_{(aq)}$.

On considère un volume $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution d'acide butyrique de concentration en quantité de matière $C = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La mesure du pH de la solution donne $pH = 4,5$.

L'acide butyrique réagit avec l'eau selon l'équation de réaction suivante :



A.1. Donner l'expression du taux d'avancement final τ de la réaction étudiée en fonction de l'avancement final x_f et de l'avancement maximal x_{max} .

A.2. Exprimer l'avancement maximal x_{max} en fonction de C et V .

A.3. Exprimer la valeur de l'avancement final x_f en fonction du pH et de V .

A.4. Calculer le taux d'avancement final τ et justifier que l'acide butyrique est un acide faible.

Amérique du sud 2022

Une solution d'acide lactique de concentration en soluté apporté $C = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a un pH égal à 2,8.

1.3. Indiquer si, dans ces conditions expérimentales, cet acide est fort ou faible. Justifier.

Déterminer la constante d'équilibre K_A d'un couple

1) Dresser le tableau d'avancement afin de déterminer la composition du système à l'état final.

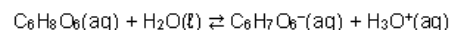
2) Calculer le K_A

2023 Métropole :

- masse molaire de l'acide ascorbique : $M = 176 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- couple acide-base associé à l'acide ascorbique :
 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{aq}) / \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-(\text{aq})$;
- concentration standard : $c^\circ = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

Pour étudier les propriétés acidobasiques de la vitamine C, on dissout 1,0 g d'acide ascorbique commercial dans une fiole jaugée de 50 mL puis on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. La mesure du pH de la solution donne $\text{pH} = 2,6$.

La transformation entre l'acide ascorbique et l'eau est modélisée par la réaction d'équation :



Q4. Donner la définition d'un acide faible.

Q5. Montrer que l'acide ascorbique est un acide faible dans l'eau.

Q6. Donner l'expression de la constante d'acidité K_A du couple associé à l'acide ascorbique en fonction des concentrations $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]$, $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ à l'équilibre et de la concentration standard c° puis montrer que la valeur du $\text{p}K_A$ est proche de 4,2.

Tracer et exploiter un diagramme de prédominance

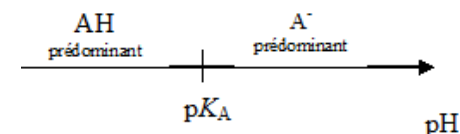


Schéma horizontal

Métropole 2023

$\text{p}K_A = 4,7$ pour l'acide ascorbique.

Pour déterminer la concentration en acide ascorbique d'un kiwi jaune, on le mixe jusqu'à en obtenir du jus dont le pH est de 3,5.

Q7. Déterminer l'espèce acide-base prédominante associée à l'acide ascorbique présente dans le jus d'un kiwi jaune.

Liban 2023

Données :

- couple acide éthanoïque / ion éthanoate : $\text{p}K_A(\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) / \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})) = 4,8$;
- couple dioxyde de carbone aqueux / ion hydrogénocarbonate :
 $\text{p}K_A(\text{CO}_2(\text{g}), \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})) = 6,4$;
- couple ion hydrogénocarbonate / ion carbonate : $\text{p}K_A(\text{HCO}_3^-(\text{aq}) / \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})) = 10,3$.

L'ajout d'assouplissant permet d'obtenir une eau de rinçage dont le pH vaut environ 8.

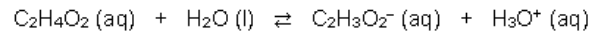
Q.8. Indiquer l'espèce chimique prédominante parmi celles des couples $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) / \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ et $\text{CO}_2(\text{g}), \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$ dans l'eau de rinçage. Indiquer également celle qui prédomine au sein du couple $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) / \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$. Justifier.

Démontrer la relation entre pH, pKa et concentration base/acide

- 1) Ecrire le Ka du couple
- 2) Appliquer le logarithme des 2 côtés
- 3) Simplifier l'expression avec les règles de calcul du log
- 4) Faire apparaître les pKa et pH

2023 Réunion

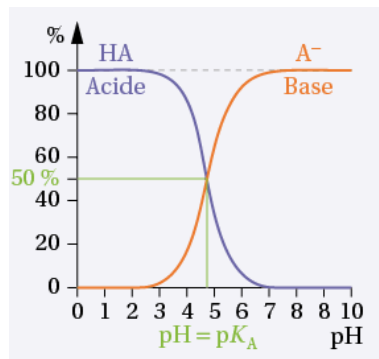
L'équation de la réaction modélisant la transformation chimique entre l'acide acétique et l'eau s'écrit :



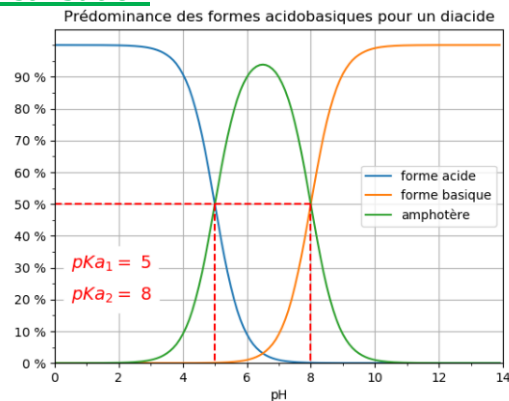
À partir de l'expression de la constante d'acidité K_A , retrouver la relation :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-(\text{aq})]}{[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2(\text{aq})]}\right)$$

Exploiter un diagramme de distribution



Couple AH/A-



Amphotère

Amérique du sud 2022

Un programme Python permet de tracer sur la figure 2 le diagramme de distribution du couple acide lactique/ion lactate noté AH/A⁻.

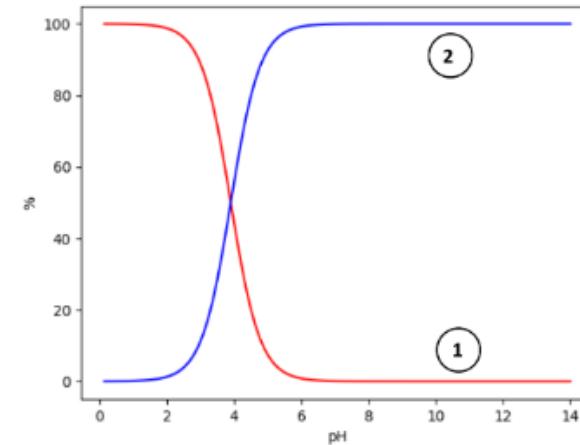


Figure 2. Diagramme de distribution du couple AH/A⁻

Indiquer à quelle espèce chimique correspond la courbe 1. Justifier. Expliquer comment il est possible de retrouver la valeur du pKa à partir d'une lecture graphique.

Polynésie 2022

2.2. À l'aide de la figure 1, déterminer la valeur du pKa de la deuxième acidité de l'acide oxalique.

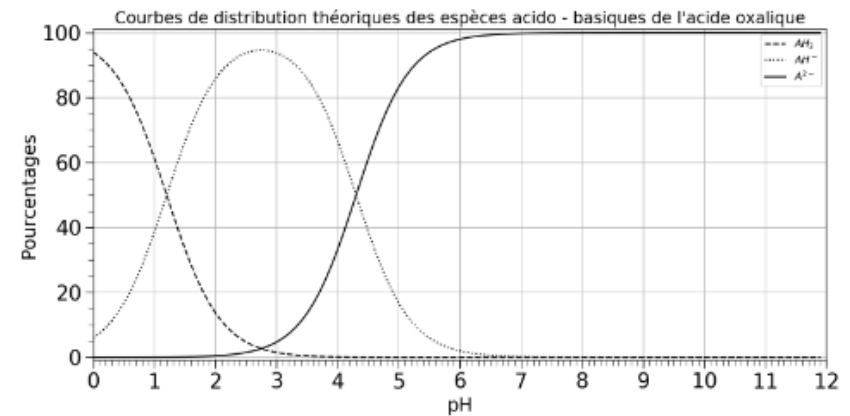
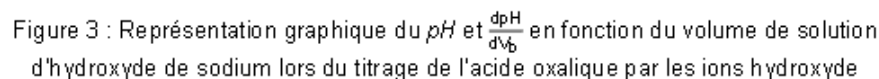


Figure 1 : Diagramme théorique de distribution des différentes espèces acido-basiques de l'acide oxalique

Quel est le pourcentage de chaque espèce si pH = 3,5

La zone de virage doit inclure le pH à l'équivalence du dosage.



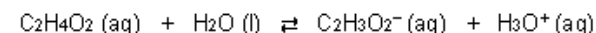
- Tableau regroupant une liste d'indicateurs colorés ainsi que leurs zones de virage

3.5. Proposer le nom d'un indicateur coloré convenable, ainsi que le changement de couleur obtenu lors de l'équivalence si l'agent de laboratoire avait choisi un titrage colorimétrique.

- 1) Etablir l'équation de la réaction
- 2) Faire un tableau d'avancement.
- 3) Ecrire la valeur de K_a et remplacer les concentrations par leur expression en fonction de l'avancement.
- 4) Mettre l'égalité ainsi trouvée sous la forme d'une équation du second degré.
- 5) La résoudre (via Python ou à la main)

l'acide acétique : $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2(\text{aq}) / \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-(\text{aq})$ $pK_A = 4,8$

L'équation de la réaction modélisant la transformation chimique entre l'acide acétique et l'eau s'écrit :



Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'est pas aboutie. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.

[illegible]

Septembre 2022 : Métropole :

Q4. Écrire l'équation de la réaction dont la constante thermodynamique d'équilibre correspond à la constante d'acidité K_A du couple acide méthanoïque / ion méthanoate.

La valeur tabulée de la constante d'acidité associée à ce couple est égale à $1,75 \times 10^{-4}$ à 25 °C.

On étudie une solution aqueuse d'acide méthanoïque de concentration initiale en soluté apportée c_A .

Q7. Montrer que le quotient de réaction, noté Q_r , associé à la réaction écrite à la question **Q4**, s'écrit :

$$Q_r = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{(c_A - [\text{H}_3\text{O}^+]) \cdot c^\circ}$$

avec c° la concentration standard.

Q8. Montrer que l'on peut estimer la valeur de K_A à une température donnée avec la relation suivante :

$$K_A = \frac{\tau_f^2 \cdot c_A}{(1 - \tau_f) \cdot c^\circ}$$

avec τ_f le taux d'avancement final.

Le taux d'avancement final τ_f vérifie une équation du 2nd degré de la forme :

$$A \cdot \tau_f^2 + B \cdot \tau_f + C = 0 \quad \text{avec } A, B \text{ et } C \text{ des constantes.}$$

Le calcul du taux d'avancement final est effectué à l'aide d'un programme écrit en langage Python dont un extrait est donné en figure 3.

```
4 # Demandes des valeurs utiles
5 cA=float(input("Indiquer la concentration apportée cA (en mol/L) de l'acide :"))
6 KA=float(input("Indiquer la valeur de la constante d'acidité KA :"))
7 C0 = 1.0 # valeur de la concentration standard en mol/L
8
9 # Equation du 2nd degré vérifiée par le taux d'avancement
10 # équation du type : A*tau^2 + *tau + C = 0
11 A = ?           # expression de A
12 B = ?           # expression de B
13 C = ?           # expression de C
```

Figure 3. Extrait du programme écrit en langage Python

Q9. Compléter les lignes 11, 12 et 13 permettant au programme d'être exécuté. Détailler la démarche.

FORCER LE SENS D'EVOLUTION D'UN SYSTEME

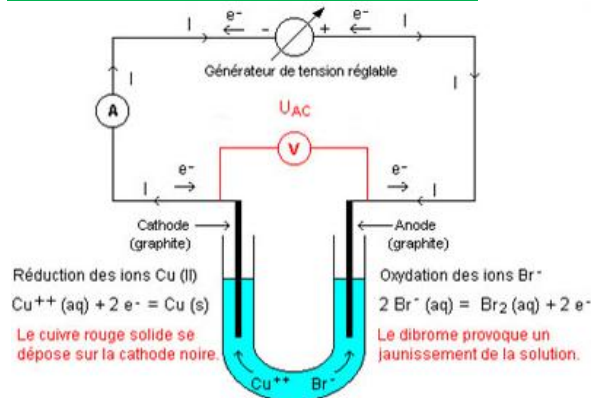
Cours :

Donner la définition d'une électrolyse

Citer des exemples dispositifs mettant en jeu des stockage et conversion d'énergie chimique et citer les enjeux sociétaux.

Donner l'expression de la charge échangée d'un point de vue chimique et d'un point de vue électrique

Faire le schéma d'une électrolyse :

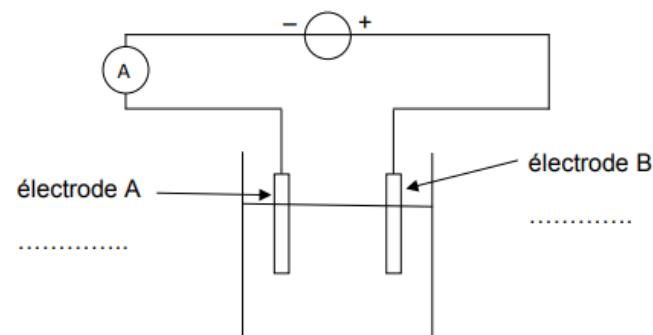


Amérique du Nord 2009 :

C'est par oxydation que le cuivre se recouvre de « vert de gris ». La couche obtenue donne un aspect particulier aux statues, mais elle est constituée d'un sel d'un sel soluble qui est toxique.

L'électrolyse du cuivre consiste dans ce cas à déposer une fine couche d'étain sur toute la surface du récipient. Ce procédé est appelé étamage. L'électrolyte est constitué de sulfate d'étain, $\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ et de différents additifs. Le récipient à étamer constitue une électrode, l'autre étant de l'étain $\text{Sn}_{(\text{s})}$ pur.

1.1. Indiquer sur ce schéma le sens du courant électrique dans le circuit ainsi que le sens de circulation des porteurs de charge dans les conducteurs métalliques et dans la solution.



Une des électrodes est le récipient à étamer, l'autre est constituée d'étain pur. Le couple oxydant-réducteur est : Sn^{2+}/Sn . Indiquer l'équation en A et B, le nom des électrodes.

Calculer une masse :

1) Calculer Q avec $Q = I \times \Delta t$

2) En déduire l'avancement final de la réaction avec :

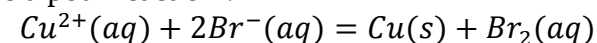
$$Q = z \times x_f \times F$$

On trouve z à partir du nombre d'électrons échangés pour une réaction.

3) Faire un bilan matière de l'espèce recherchée (éventuellement avec un tableau d'avancement)

Amérique du Sud 2007 :

Une électrolyse a pour réaction :



Couples : Cu^{2+}/Cu et $\text{Br}_2/\text{Br}^{-}$

Données : masse molaire atomique du cuivre : $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$; faraday : 1 faraday = 96500 C.mol^{-1} ; charge électrique élémentaire : $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$; constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

L'électrolyse est effectuée pendant 1 heure avec une intensité constante $I = 1,00 \text{ A}$.

Calculer :

3.2.1. La quantité d'électricité Q qui a traversé la solution de bromure de cuivre (II).

3.2.2. La quantité de matière (en mol) d'électrons qui a été mise en jeu.

3.2.3. La quantité de matière (en mol) de cuivre qui s'est formée. On pourra s'aider d'un tableau d'évolution du système.

3.2.4. La masse de cuivre obtenue.

SUIVI TEMPOREL ET MODELISATION MACROSCOPIQUE :

Cours :

Quels sont les facteurs cinétiques d'une réaction chimique ?

.....

.....

Citer les propriétés d'un catalyseur.

.....

.....

Donner la formule de la vitesse de disparition d'un produit

.....

.....

Donner la formule de la vitesse de disparition d'un produit si la réaction est d'ordre 1.

.....

.....

Donner la définition du temps de demi-réaction :

.....

.....

Définir une réaction rapide, lente :

.....

.....

Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction :

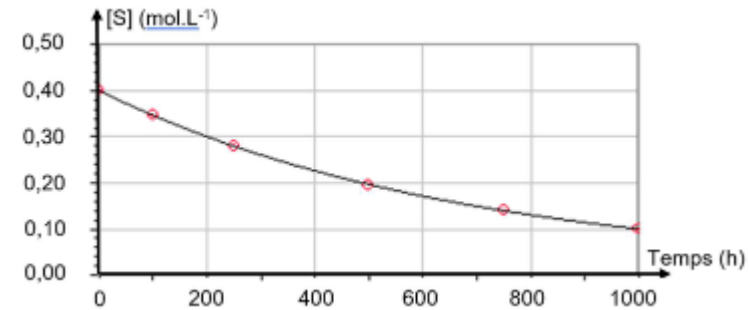
- 1) On lit la concentration max (ou avancement) du produit/réactif.
- 2) On divise par deux cette valeur et on lit le temps correspondant à cette valeur.

Nouvelle Calédonie 2023 :

Estimer, en expliquant la démarche, la valeur du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

.....

.....



Polynésie 2023 :

Le suivi spectrophotométrique de la réaction de formation de DOPochrome à la longueur d'onde λ_m est représenté figure 5.

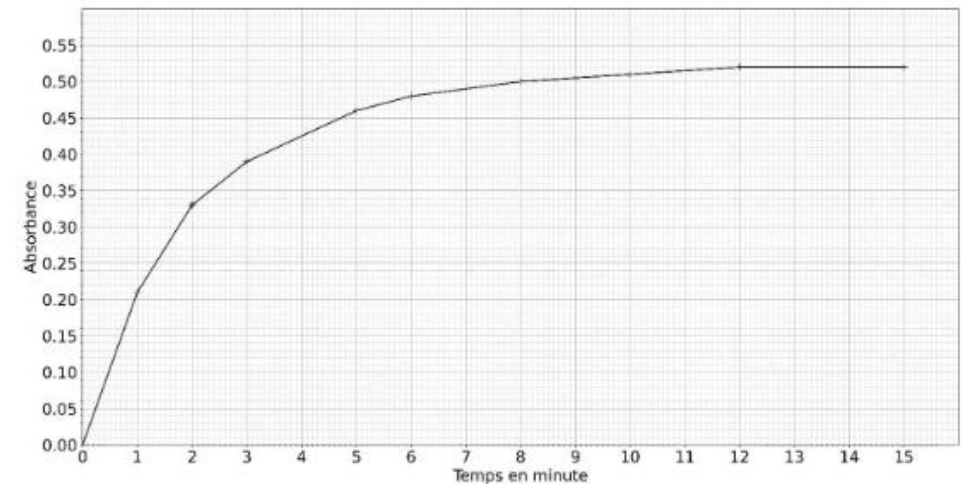


Figure 5. Suivi spectrophotométrique de la réaction de formation de DOPochrome.

Q13. À l'aide de la figure 5, déterminer la valeur du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

.....

.....

Démontrer la formule de $t_{1/2}$

1) On part de $[P] = [P]_0 e^{-kt}$

2) On sait que à $t = t_{1/2}$; $[P] = \frac{[P]_0}{2}$ et $[P] = [P]_0 e^{-kt_{1/2}}$

3) En fusionnant les deux formules, on applique le $\ln$ et on isole $t_{1/2}$

Centres étrangers 2023 :

Dans le cas où la loi de vitesse est d'ordre 1, l'équation différentielle satisfaite par la concentration $[E]$ est donc : $\frac{d[E]}{dt} + k \times [E] = 0$. Les solutions de cette équation différentielle sont de la forme :

$$[E](t) = [E]_0 e^{-kt}$$

Par ailleurs, on rappelle que, pour la fonction logarithme népérien, on a les relations :

$$\ln(a \times b) = \ln(a) + \ln(b) \quad \text{et} \quad \ln e^x = x$$

9. Montrer que le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ pour une loi de vitesse d'ordre 1 est donné par la relation : $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$.

Pour une réaction qui suit une cinétique d'ordre 1, on peut montrer que le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale et est relié à la grandeur k par la relation suivante :

$$k \times t_{1/2} = \ln(2)$$

10. Préciser si la valeur de la grandeur k varie si la concentration initiale $[H_2O_2]_0$ diminue.

Identifier des facteurs cinétiques :

Température : Si on chauffe la réaction = accélération

Si on la refroidit (bain de glace) = ralenti

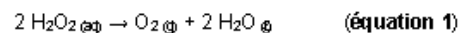
Concentration des réactifs : Si un réactif en excès = accélération

Si dilution ou élimination ou ajout progressif = ralenti

Asie 2023 :

Le peroxyde d'hydrogène a pour formule H_2O_2 . Une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène est appelée communément « eau oxygénée » et est utilisée comme désinfectant et détartrant. En solution aqueuse, le peroxyde d'hydrogène peut se décomposer en eau et en dioxygène.

L'équation de la réaction de cette décomposition, appelée dismutation, s'écrit :

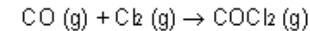


Préparation du dispositif de dosage par titrage

- Remplir la burette graduée de la solution S_p de permanganate de potassium (K^+ ; MnO_4^-),
- Préparer sept erlenmeyers contenant chacun 40 mL d'eau distillée glacée et 10 mL de solution d'acide sulfurique.
- Placer ces sept erlenmeyers dans un cristalliseur contenant un mélange d'eau et de glace.

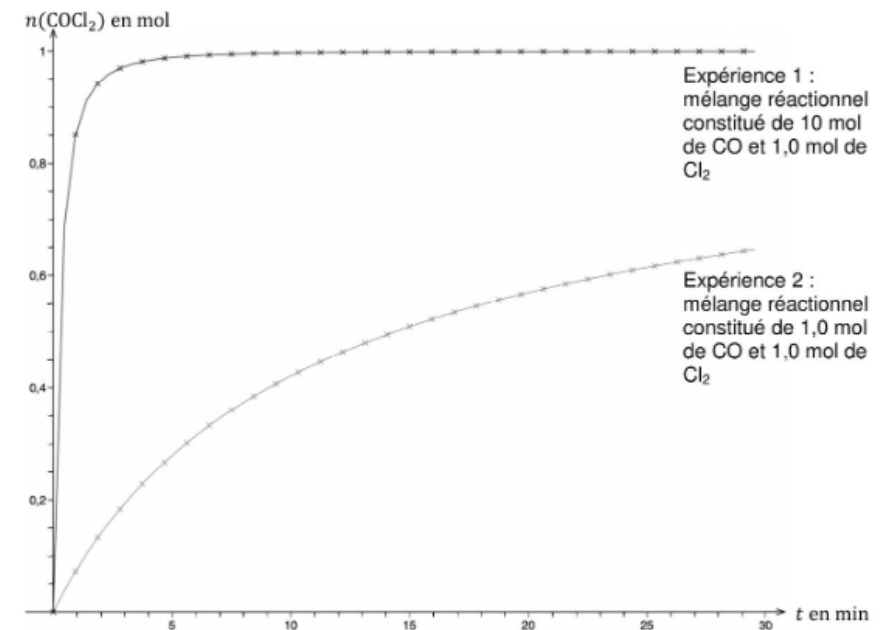
2. Identifier les deux facteurs cinétiques mis en œuvre pour stopper la réaction de dismutation (équation 1) le temps du dosage.

Nouvelle calédonie 2022 :



On réalise deux expériences au cours desquelles on mesure la quantité de matière de phosgène formé au cours du temps dans une enceinte de volume constant $V = 30$ L, à température constante T de $250^\circ C$. Les graphiques correspondants sont donnés sur l'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE.

Évolution des quantités de matière de $COCl_2$ en fonction du temps au cours des expériences 1 et 2



A2.5. Comparer qualitativement le temps de demi-réaction de l'expérience 1 à celui de l'expérience 2 et justifier leur écart.

Identifier un catalyseur :

En général, on en ajoute quelques gouttes dans le protocole (souvent de l'acide sulfurique) et il est régénéré à la fin de la réaction. Il accélère également celle-ci. Il faut lire les données

Polynésie 2023 :

La synthèse au laboratoire de la mélanine se déroule comme suit :

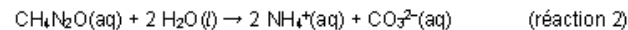
- Une solution d'enzyme tyrosinase est obtenue par broyage de pieds de champignons de Paris puis filtration.
- Dans un tube à essais, introduire un volume V_{tyr} de solution de tyrosine de valeur égale à 3,0 mL de concentration en quantité de matière c_{tyr} de valeur égale à $2,6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et un volume de filtrat $V_{filtrat}$ de valeur égale à 2,0 mL.
- L'évolution de la coloration de la solution contenue dans le tube à essais, due à la transformation totale de la tyrosine en un premier intermédiaire appelé DOPAchrome, est suivi par spectrophotométrie.
- Si on prolonge l'expérimentation, environ 24 heures, des eumélanines noires insolubles précipitent.

La tyrosinase permet d'accélérer la réaction de synthèse sans pour autant modifier le bilan de matière.

Q5. Nommer le rôle joué par la tyrosinase.

Asie 2021 :

Pour simplifier l'étude, l'hydrolyse de l'urée est modélisée par la réaction (2) d'équation :



L'eau est en large excès.

L'hydrolyse peut être réalisée en présence d'une enzyme : l'uréase.

Les résultats de deux expériences d'hydrolyse de l'urée sont regroupés dans le tableau suivant.

Expérience	Température en K	Constante de vitesse k en j^{-1} (avec $j = \text{jour}$)
Sans l'enzyme uréase	310	$2,2 \times 10^{-3}$
Avec l'enzyme uréase	310	$8,0 \times 10^9$

Lorsque l'évolution temporelle de la concentration suit une loi cinétique d'ordre 1, $t_{1/2}$ et k sont reliés par la relation :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

20. Sachant que l'on récupère la totalité de l'uréase à la fin de l'hydrolyse, indiquer son rôle lors de cette hydrolyse.

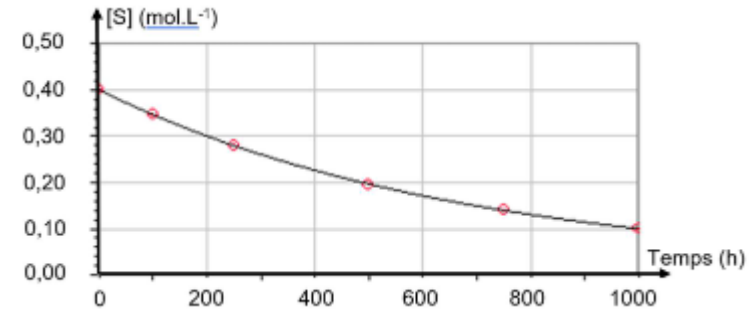
21. Comparer les échelles de temps relatives à l'hydrolyse de l'urée avec et sans uréase. Conclure quant à l'optimisation recherchée pour l'hydrolyse de l'urée.

Déterminer graphiquement une vitesse de disparition/apparition

1) On trace la tangente à la courbe au point d'abscisse t_0

2) On calcule le coefficient directeur de la droite $\frac{y_B - y_A}{x_B - x_A}$

Nouvelle Calédonie 2023 :



Indiquer, en justifiant qualitativement, comment varie la vitesse de disparition du saccharose au cours du temps.

Nouvelle Calédonie 2023 :

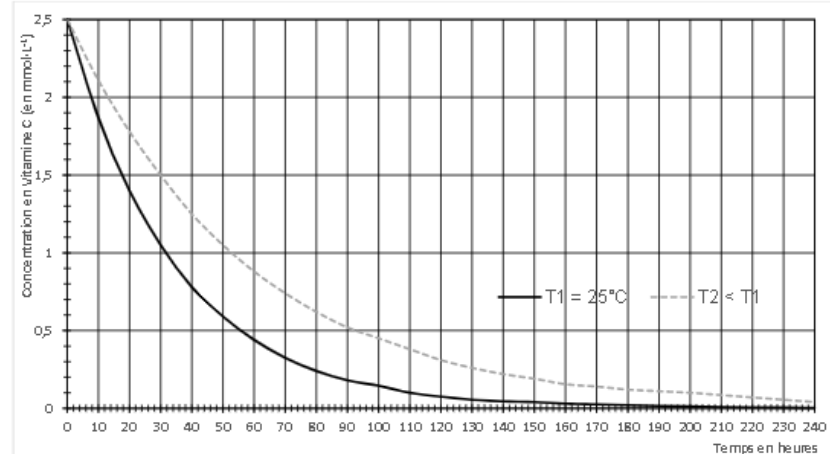


Figure 2 - Modélisation de l'évolution de la concentration en vitamine C au cours du temps dans le jus d'orange pour deux températures différentes

Déterminer graphiquement la vitesse volumique de disparition de la vitamine C à la température $T_1 = 25^\circ\text{C}$ à la date $t_1 = 60 \text{ h}$. L'exprimer en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Montrer qu'une loi de vitesse est d'ordre 1/trouver k

Si ordre 1 : $\ln[P] = -k \times t + \ln[P]_0$

1) On trace $\ln[P]$ en fonction de t.

2) Si c'est une droite, alors la réaction est d'ordre 1 et $-k$ est le coefficient directeur.

Nouvelle Calédonie 2023 :

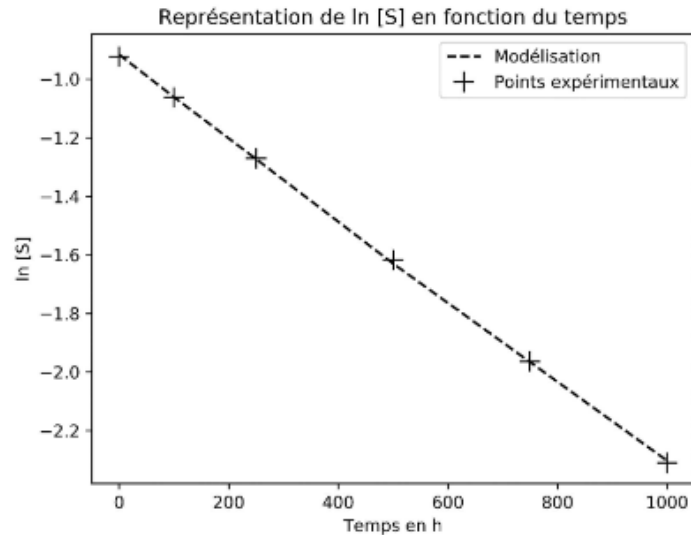


Figure 2 : Graphique représentant les données expérimentales et la modélisation.

1.6. À partir de la modélisation représentée sur la **figure 2**, justifier que l'hypothèse de la cinétique d'ordre 1 est validée.

Centres étrangers 2021 :

Sur le graphique de la **figure 2**, l'évolution de la vitesse volumique v de disparition du saccharose est représentée en fonction de la concentration en saccharose [S].

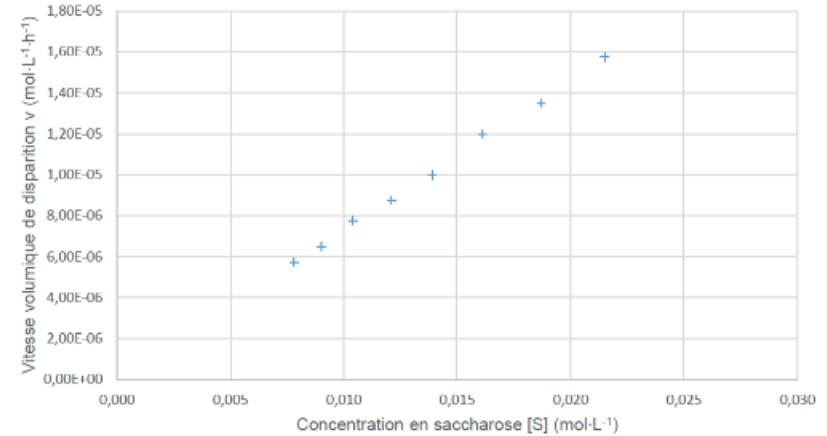


figure 2 : évolution de la vitesse v de disparition du saccharose en fonction de la concentration [S] en saccharose

6. Discuter de l'accord des mesures avec une loi de vitesse d'ordre 1.

7. Montrer que la constante de vitesse k a une valeur de l'ordre de $7,3 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$.

Etablir l'équation différentielle de la cinétique d'ordre 1

1) On utilise les deux formules de calcul de la vitesse.

2) Les deux formules sont égales.

3) On réorganise l'équation et on arrive au résultat attendu.

Asie 2023 :

6. A partir de la définition de la vitesse de disparition de l'eau oxygénée, et en supposant que la dismutation du peroxyde d'hydrogène suit une loi cinétique d'ordre 1, retrouver la relation suivante :

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -k \times [\text{H}_2\text{O}_2]$$

Centres étrangers 2022 :

Si l'eau est en large excès, la vitesse volumique v de disparition de RCl s'écrit :

$v = k \times [\text{RCl}](t)$, où $[\text{RCl}](t)$ est la concentration en 2-chloro-2-méthylpropane à la date t , k est la constante de vitesse à la température de l'expérience.

5.

5.1. Donner la définition de la vitesse volumique v de disparition de RCl.

5.2. Dédurre l'expression de l'équation différentielle du premier ordre vérifiée par $[\text{RCl}](t)$.

Centres étrangers 2022 :

On s'intéresse dans un second temps à la dégradation de l'iopamidol en solution aqueuse. On note $[lop](t)$ la concentration en iopamidol à la date t .

5. Donner la définition de la vitesse volumique W de disparition de l'iopamidol en fonction de sa concentration $[lop](t)$.

Si la cinétique de dégradation est d'ordre 1 alors la vitesse volumique de disparition de l'iopamidol peut s'écrire également : $V = k \times [lop](t)$ où k est une constante positive.

6. En déduire que, dans ce cas, l'évolution temporelle de la concentration peut être modélisée par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d[lop](t)}{dt} + k \times [lop](t) = 0$$

Résoudre l'équation différentielle de la cinétique d'ordre 1

1) Mettre l'équation sous la forme $y' = ay + b$

2) Identifier y' ; y ; a et b

3) Les solutions mathématiques sont de la forme :

$$y(t) = Ke^{at} - \frac{b}{a} \quad (A)$$

4) Déterminer K en calculant $y(0)$ avec (A) et en lisant la valeur de $y(0)$ dans l'énoncé.

Asie 2023 :

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -k \times [H_2O_2]$$

La relation ci-dessus, **question 6**, est une équation différentielle qui admet des solutions de la forme :

$$[H_2O_2](t) = B \times e^{-k \times t} \quad (\text{relation 1})$$

7. Donner la signification physique de B .

Utiliser Python pour tracer l'évolution d'une concentration en fonction du temps.

Il s'agit le plus souvent de modifier ou compléter des lignes de codes. Il faut surtout réussir à faire la correspondance entre les notations chimiques et informatiques qui diffèrent mais souvent il suffit de traduire les formules chimiques avec les données du codes python. Par exemple la multiplication s'écrit $*$ et on ne peut pas mettre d'écriture en indice...

Centres étrangers 2022 :

À l'aide d'un programme Python (voir ci-dessous), les données de Allard S., Criquet J. et al. ont été modélisées en utilisant la solution de cette équation différentielle, qui est de la forme :

$$[lop](t) = [lop]_0 \times e^{-(k \cdot t)}$$

Dans cette expression, $[lop]_0$ est égale à $[lop](t=0)$, concentration en iopamidol à la date $t=0$.

Programme Python permettant de modéliser les données :

```
import numpy as np
from scipy.optimize import curve_fit

#Données
temps = np.array([0,10,20,30,40,50,60,70,80,90,100,110])
Iopamidol = np.array([10.0,7.74,6.22,5.24,4.36,3.67,2.98,2.43,1.99,1.66,1.39,1.11])

def func(x, a, b):
    return a * np.exp(-b*x) #modèle de notre fonction

#modélisation des données expérimentale par notre fonction
popt, pcov = curve_fit(func, temps, Iopamidol, bounds=(0, [15, 0.1]))
```

Les valeurs obtenues à l'aide du programme Python sont : $a = 9,70$ et $b = 0,020$.

7. À partir des données et de la courbe de modélisation représentée figure 3 ci-dessous, justifier que le modèle de la cinétique d'ordre 1 est validé. Relier les deux paramètres a et b du programme Python aux constantes $[lop]_0$ et k .

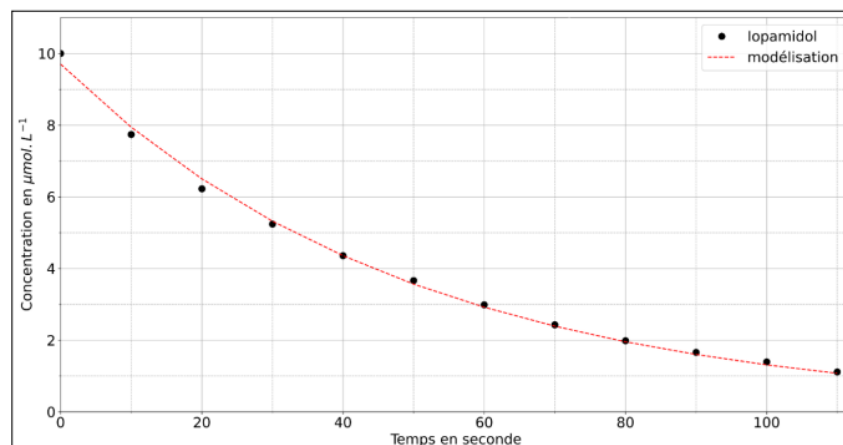


Figure 3 : Graphique représentant les données expérimentales et la modélisation pour une cinétique d'ordre 1

MODELISATION MICROSCOPIQUE

Cours :

Définir un intermédiaire réactionnel.

.....

.....

Définir un acte élémentaire

.....

.....

Définir un site donneur, site accepteur,

.....

.....

Donner l'interprétation microscopique des facteurs cinétiques macroscopiques.

.....

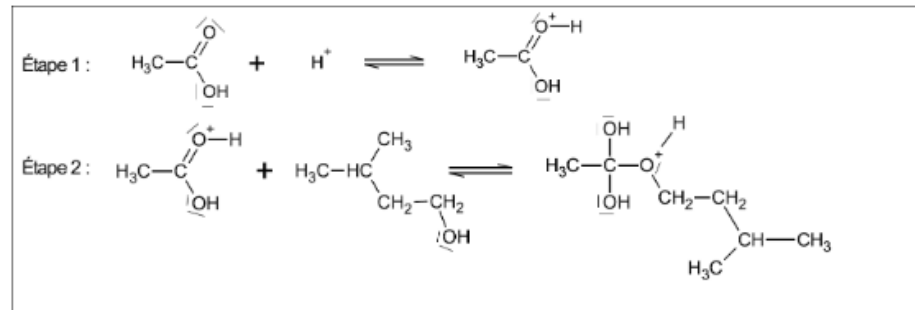
.....

Identifier un catalyseur dans un mécanisme :

C'est une espèce que l'on trouve au début comme réactif puis à la fin comme produit (régénération) :

Amériques du Nord 2017 :

Les deux premières étapes du mécanisme réactionnel de synthèse de l'acétate d'isoamyle sont données ci-dessous.



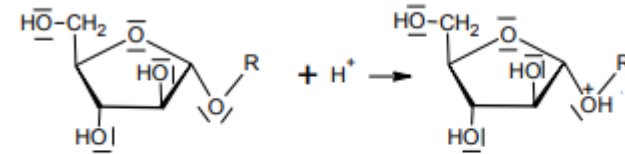
1.3. Les ions H^+ , provenant de l'acide sulfurique, jouent le rôle de catalyseurs de la réaction. Que peut-on attendre lors d'une autre étape du mécanisme réactionnel de cette réaction de synthèse ?

.....

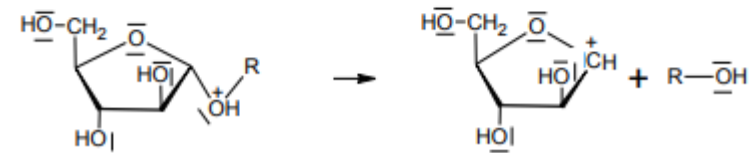
.....

Centres étrangers 2020 :

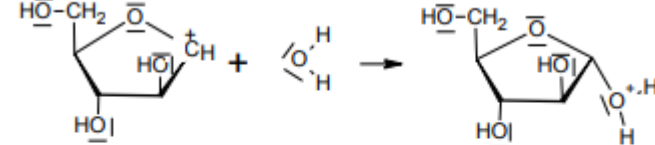
Étape a :



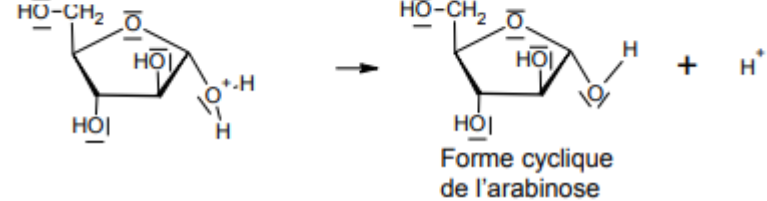
Étape b :



Étape c :



Étape d :



1.1.2. Le mécanisme réactionnel de cette hydrolyse comporte quatre étapes figurant en **ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE**.

Identifier le rôle des ions H^+ dans l'hydrolyse de la gomme arabique. Justifier.

.....

.....

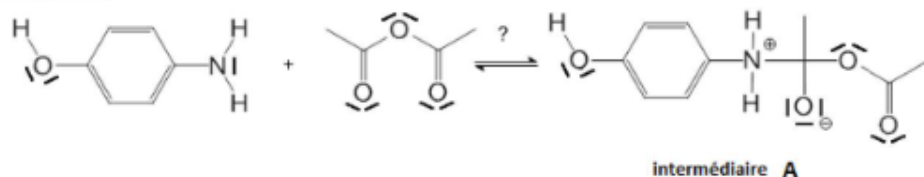
Identifier un intermédiaire réactionnel/Modéliser l'équation globale

Intermédiaire réactionnel, c'est une espèce qui est produite lors d'un acte élémentaire puis consommée lors d'un second acte élémentaire.

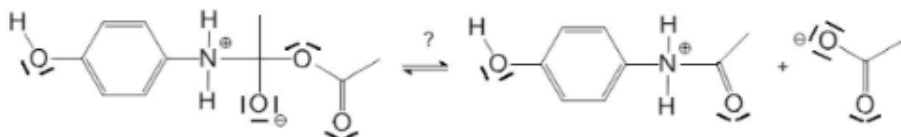
L'équation modélisée par un mécanisme est obtenue en identifiant tous les réactifs à chaque étape ainsi que les produits (il faut donc éliminer les intermédiaires réactionnels)

Centres étrangers 2014 :

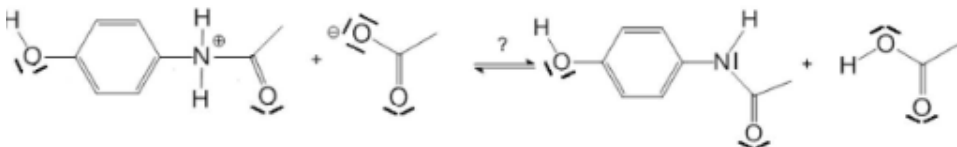
Étape n°1



Étape n°2



Étape n°3



1) Identifier les intermédiaires réactionnels, en déduire l'équation de la réaction globale :

4. Un autre déplacement de doublets d'électrons pourrait intervenir dans l'étape 1 et produire un intermédiaire B différent de l'intermédiaire A.

4.1. Représenter ce déplacement de doublets d'électrons, en reproduisant sur votre copie cette première étape qui conduirait à l'intermédiaire B.

4.2. À partir de cet intermédiaire B, et en supposant deux étapes analogues aux étapes 2 et 3, donner la formule topologique du produit final E qui serait alors formé.

Modéliser un acte élémentaire à l'aide d'une flèche courbe.

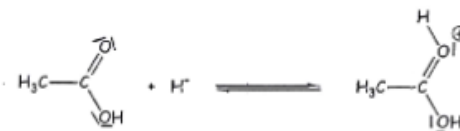
1) Identifier les sites donneurs (doublets non-liants, double liaisons, charge - électronégativité) potentiels et accepteurs potentiels (charges +, électronégativité).

2) On fait partir une flèche d'un DOUBLET d'un site donneur vers un site accepteur de manière à retrouver le produit attendu !

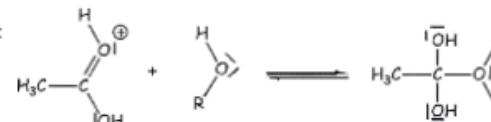
Antilles 2013 :

L'estérification en présence d'ions H^+ apportés par l'acide sulfurique, se produit en 5 étapes :

Etape 1 :



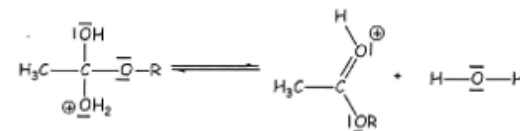
Etape 2 :



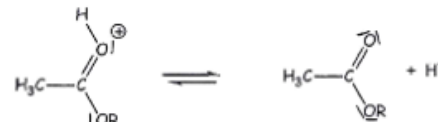
Etape 3 :



Etape 4 :



Etape 5 :



3.2. Recopier l'étape 2 et dessiner les flèches courbes schématisant les transferts électroniques.

Au bac seule l'étape 2 était demandée, **MAIS FAIRE TOUTES LES ÉTAPES POUR S'ENTRAÎNER.**

Justifier chaque transfert.

STRUCTURE ET PROPRIETES DES MOLECULES ORGANIQUES

Cours :

Donner les groupes caractéristiques des esters, amines, amides, cétone, aldéhydes, alcool, halogénoalcanes, acides carboxyliques.

Donner les suffixes associés à ces familles. Définir un isomère

Citer des polymères naturels et synthétiques et des utilisations courantes.

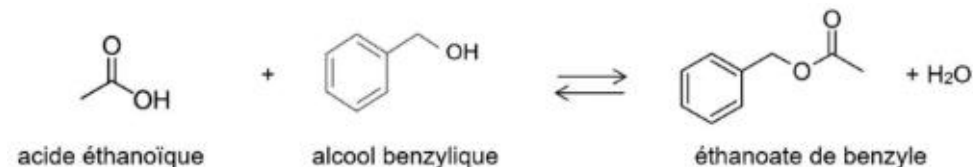
Nommer une molécule ou représenter une molécule

- 1) Repérer la fonction présente dans la molécule. On obtient alors la forme du nom.
- 2) Rechercher la chaîne de carbone la plus longue reliée à la fonction repérée. Le nombre de carbones de la chaîne permet d'identifier le préfixe.
- 3) Numérotter les carbones de cette chaîne de façon à ce que le carbone portant la fonction ait le numéro le plus petit possible.
- 4) Rechercher les groupes alkyles restants (ramifications). On les note avant le préfixe dans l'ordre alphabétique en indiquant le numéro du carbone sur lequel se situe le groupe.

Si un même groupe alkyle est présent sur plusieurs carbones, on utilise les préfixes di, tri ou tétra précédés des numéros des carbones.

Forme du nom : x,y-dialkyl-z-alkylalcan(fonction)

2023 Amérique du Nord :



Q.2. Recopier les trois formules topologiques ci-dessus, entourer les groupes caractéristiques en précisant pour chacun d'eux la famille fonctionnelle correspondante.

2022 Nouvelle Calédonie

Formule de l'acétone	Formule du phénol

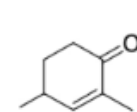
A3.1. Donner le nom de l'acétone en nomenclature systématique.

Représenter des formules topologiques à partir d'une formule brute

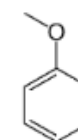
Un segment symbolise une liaison C-C. On ne met pas les H. Les seules liaisons représentées sont celles des groupes caractéristiques.

2023 Amérique du Nord :

Les formules topologiques de deux molécules A et B sont données ci-dessous :



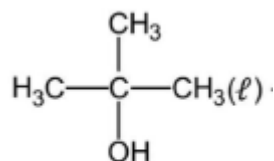
Molécule A



Molécule B

Q.3. Préciser laquelle de ces deux molécules est un isomère de l'alcool benzylique. Justifier.

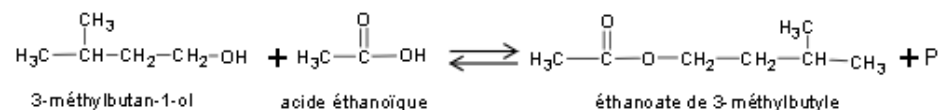
2023 Centres étrangers.



Tertiobutanol

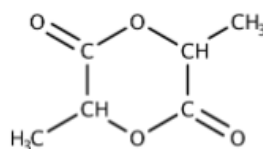
Représenter la formule topologique du tertiobutanol. Entourer le groupe caractéristique et nommer la famille fonctionnelle correspondante.

2023 Métropole



Q.1. Représenter la formule topologique des réactifs et de l'éthanoate de 3-méthylbutyle. Entourer les groupes caractéristiques et identifier les familles fonctionnelles correspondantes.

Polynésie 2021 :



lactide

B.2. Écrire la formule topologique de la molécule de lactide.

B.3. Sur cette formule topologique, entourer et nommer la fonction chimique présente dans la molécule de lactide.

Centres étrangers 2023 :

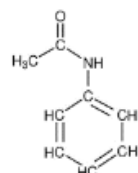


Figure 1 - Formule semi-développée de l'acétanilide

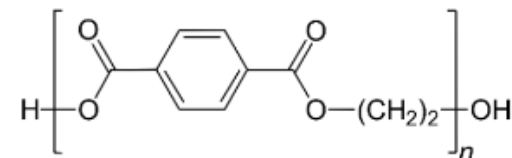
1. Représenter la formule topologique de l'acétanilide. Identifier la famille fonctionnelle à laquelle l'acétanilide appartient parmi les suivantes : alcool, aldéhyde, cétone, amide, ester.

Identifier le motif d'un polymère et estimer n :

Le motif est l'élément qui se répète dans un polymère. Il est en général entre crochets. Pour trouver n, on divise la masse molaire du polymère par la masse molaire du motif.

Centres étrangers 2023

La formule chimique du PET est :



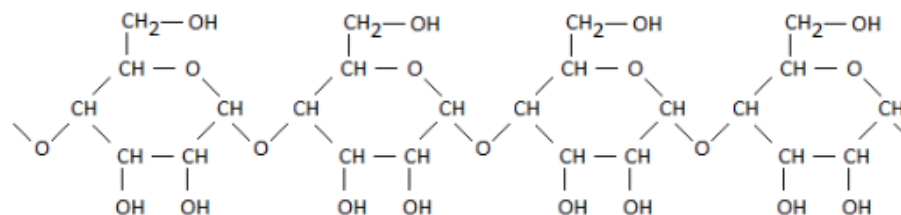
Q.5. Expliquer pourquoi le PET appartient à la famille des polyesters.

Q.6. Identifier le motif du PET.

L'analyse du PET synthétisé permet d'évaluer sa masse molaire moyenne à 3 600 g·mol⁻¹.

Q.7. Sachant que la masse molaire du motif M_{motif} du polymère est de 192 g·mol⁻¹, estimer la valeur de n.

Amérique du nord 2023 :



Q.1. À l'aide de la formule de l'amidon, identifier le motif de ce polymère.

OPTIMISATION D'UNE SYNTHÈSE

Cours :

Quelles sont les trois grandes étapes d'une synthèse en chimie organique ?

.....

A quoi sert un chauffage à reflux ?

.....

A quoi sert la pierre ponce ?

.....

Formule du rendement ? Comment l'améliorer ?

.....

Connaître les techniques de synthèse, optimiser la vitesse ou le rendement :

- ⇒ Chauffage à reflux : Augmenter la vitesse
- ⇒ Dean-Stark : Elimine l'eau – Augmente le rendement
- ⇒ Distillation : Elimine un produit – Augmente le rendement
- ⇒ Mettre un réactif en excès : Augmente le rendement et la vitesse

Polynésie 2023 :

Mohr a mis au point le dispositif dit du « chauffage à reflux », représenté figure 1, qui a révolutionné la chimie de synthèse.

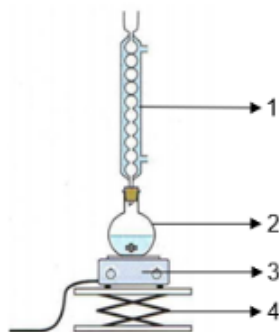


Figure 1. Montage du chauffage à reflux.

Q4. Nommer sur la copie les éléments du montage de la figure 1 numérotés de 1 à 4.

Polynésie 2023 :

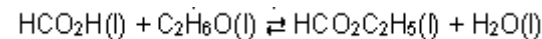


Tableau de données :

Espèce chimique	Formule semi-développée et masse molaire moléculaire	Température d'ébullition
Acide méthanoïque	$\begin{array}{c} \text{HC}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$ $M_{\text{Ac}} = 46,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	100,7 °C
Éthanol	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ $M_{\text{Al}} = 46,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	78,5 °C
Méthanoate d'éthyle	$\begin{array}{c} \text{HC}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$ $M_{\text{Es}} = 74,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	54,3 °C

Pour optimiser le rendement de cette synthèse, il est possible de mettre en œuvre un montage de distillation fractionnée représenté figure 2.

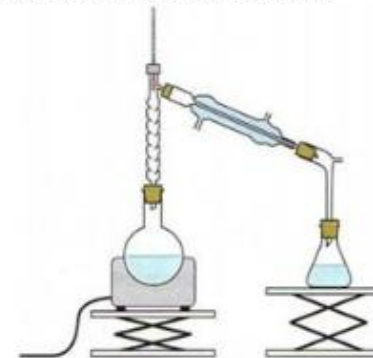


Figure 2. Montage de distillation fractionnée.

Q11. À l'aide des températures d'ébullition fournies dans le tableau de données, expliquer en quoi le montage de distillation fractionnée permet d'optimiser le rendement de la synthèse du méthanoate d'éthyle.

Nommer la verrerie.

.....

Septembre 2021 :

➤ données physico-chimiques de quelques espèces chimiques :

Nom de l'espèce chimique en nomenclature officielle	3-méthylbutan-1-ol	Acide éthanóïque	Éthanoate de 3-méthylbutyle	Eau	Cyclohexane
Formule brute	C ₅ H ₁₂ O	C ₂ H ₄ O ₂	C ₇ H ₁₄ O ₂	H ₂ O	C ₆ H ₁₂
Masse volumique (g·mL ⁻¹) à 25°C	0,81	1,05	0,87	1,00	0,78
Masse molaire (g·mol ⁻¹)	88,1	60,0	130,2	18,0	84,2
Solubilité dans l'eau à 25°C	Peu soluble	Très soluble	Très peu soluble		Très peu soluble

On réalise de nouveau l'expérience 3 mais en utilisant un dispositif de Dean-Stark (voir figure 4), qui permet de séparer en continu l'eau formée du reste du milieu réactionnel.

Le tube décanteur de ce dispositif est initialement vide. Un volume de 30 mL de cyclohexane est ajouté initialement dans le milieu réactionnel, puis on chauffe à reflux le mélange réactionnel.

On suppose que seuls l'eau et le cyclohexane se vaporisent alors que les réactifs et l'éthanoate de 3-méthylbutyle restent dans le ballon. Le cyclohexane et l'eau se liquéfient dans le réfrigérant à eau et tombent dans le tube décanteur du Dean-Stark. Lorsque le tube décanteur est plein, l'excès de phase A s'écoule dans le mélange réactionnel.

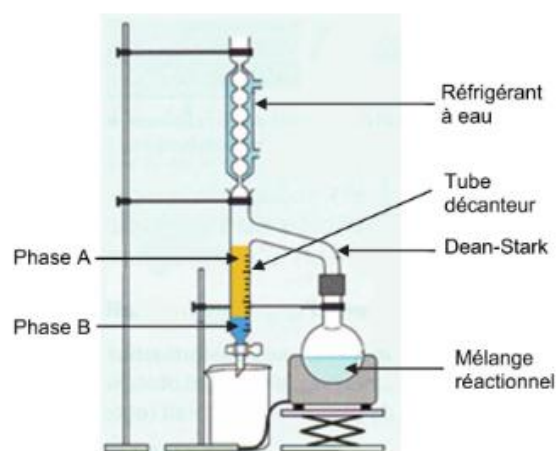


Figure 4. Schéma du montage avec dispositif Dean-Stark

3.1. Identifier la nature des phases A et B présentes dans le tube décanteur. Justifier.

3.2. Indiquer l'intérêt de ce dispositif pour optimiser cette synthèse.

Centres étrangers 2022 :

Durant la synthèse, avant la séparation des deux phases, le quotient de réaction peut être exprimé en fonction des quantités de matière des espèces suivant la relation :

$$Q_r = \frac{n(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2) \times n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_2) \times n(\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O})}$$

Afin d'augmenter le taux d'avancement de la synthèse, on introduit un réactif en excès.

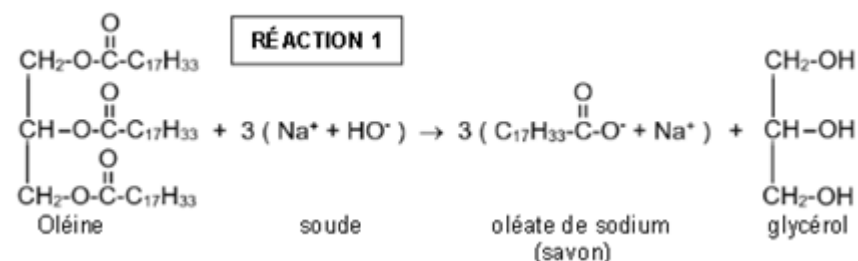
7. En raisonnant sur le quotient de réaction, expliquer pourquoi l'ajout d'un réactif permet de déplacer l'équilibre.

Connaître les techniques de purification/séparation :

- ⇒ Filtration : récupérer une espèce solide dans un liquide, ou laver un solide. Les impuretés sont solubles dans le liquide que l'on utilise pour purifier le solide.
- ⇒ Extraction liquide-liquide : Récupérer une espèce liquide, ou laver un liquide
- ⇒ Distillation : Récupérer une espèce liquide.

Asie 2022 :

La transformation chimique est modélisée par la réaction chimique d'équation :



Étape 2. Verser le contenu du ballon dans un bécher contenant 100 mL d'eau salée saturée. Agiter avec une tige en verre. Cette opération s'appelle le relargage. Filtrer le mélange obtenu, très basique, et récupérer le savon formé. Laver le savon à l'eau froide puis le placer sur une coupelle et le laisser sécher.

	Oléine	Hydroxyde de sodium (soude)	Oléate de sodium (savon)	Glycérol
Masse molaire en g · mol ⁻¹	884	40	304	92
Solubilité dans l'éthanol	Forte	Forte	Forte	Forte
Solubilité dans l'eau	Nulle	Forte	Moyenne	Forte
Solubilité dans l'eau salée	Nulle	Forte	Faible	Forte

Expliquer pourquoi on utilise de l'eau salée et non de l'eau douce dans la phase de relargage.

.....

.....

.....

Polynésie 2022 :

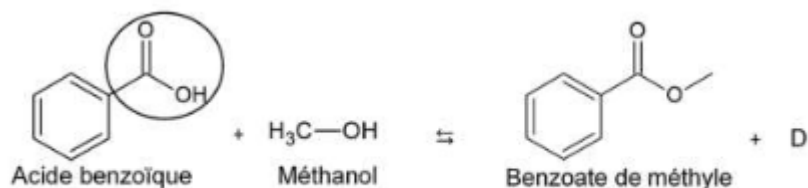


Figure 1. Équation de la réaction modélisant la transformation chimique

Étape 2. Après refroidissement, verser le contenu du ballon dans une ampoule à décanter contenant environ 50 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium (eau salée saturée). Agiter en dégazant régulièrement et séparer la phase aqueuse de la phase organique.

Espèces chimiques	Acide benzoïque	Méthanol	Benzoate de méthyle	Eau salée saturée
Formule brute	C ₇ H ₆ O ₂	CH ₄ O	C ₈ H ₈ O ₂	
Masse volumique (g·mL ⁻¹)		0,79	1,1	1,2
Solubilité dans l'eau	Très faible	Très grande	Très faible	
Solubilité dans l'eau salée	Très faible	Très grande	insoluble	

2.5. Expliquer le choix d'ajout d'eau salée dans l'étape 2 du protocole de synthèse.

2.6. Identifier les espèces chimiques contenues dans chacune des deux phases mentionnées dans l'étape 2 du protocole de synthèse.

Dessiner l'ampoule à décanter.

.....

.....

.....

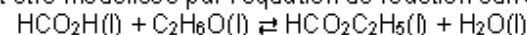
.....

Calculer un rendement

- 1) On calcule les quantités initiales des réactifs.
- 2) On dresse un tableau d'avancement, pour trouver le réactif limitant.
- 3) On en déduit la masse de produit formé si on atteint $x_{\max}$
- 4) On en déduit le rendement avec $\eta = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{th}}}$

Polynésie 2023 :

On s'intéresse à la synthèse d'un ester à l'odeur de rhum : le méthanoate d'éthyle. Le mélange réactionnel est constitué d'un volume V_{Ac} d'une valeur égale à 7,0 mL d'acide méthanoïque, d'un volume V_{Al} d'une valeur égale à 10,0 mL d'éthanol et de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. La transformation d'estérification qui se déroule dans le ballon peut être modélisée par l'équation de réaction suivante :



Données :

- Masse volumique de l'acide méthanoïque : $\rho_{Ac} = 1,22 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$;
- Masse volumique de l'éthanol : $\rho_{Al} = 0,79 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$;

Q9. À l'aide des données, calculer les valeurs des quantités de matière en acide méthanoïque n_{Ac} et en alcool n_{Al} des réactifs dans l'état initial. Justifier que l'éthanol est le réactif limitant.

Q10. Dans les conditions de l'expérience, la valeur du rendement R de la synthèse est égale à 0,70. Calculer la valeur de la masse d'ester m produite dans ces conditions.

.....

.....

.....

.....

.....

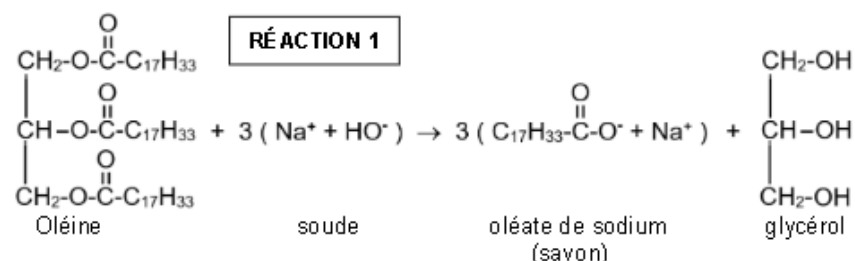
.....

.....

.....

Asie 2022 :

La transformation chimique est modélisée par la réaction chimique d'équation :



Étape 1. Dans un ballon, introduire 10 mL d'huile d'olive, 10 mL d'éthanol et 10 mL d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration $c = [\text{HO}^-] = 10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ajouter quelques grains de pierre ponce. Adapter un réfrigérant à eau sur le ballon et chauffer à reflux pendant 30 min.

➤ Masse volumique de l'oléine $\rho = 0,90 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

	Oléine	Hydroxyde de sodium (soude)	Oléate de sodium (savon)	Glycérol
Masse molaire en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	884	40	304	92

Calculer le rendement de la synthèse sachant que l'on a obtenu une masse de savon $m_{\text{exp}} = 7,3 \text{ g}$.

• Proposer une hypothèse susceptible d'expliquer que le rendement ne soit pas de 100 %.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Evaluer la pureté d'un produit

- ⇒ On peut utiliser une chromatographie sur couche mince, si le produit est celui attendu il va « monter » à la même hauteur que l'étalon déposé sur le papier de la CCM
- ⇒ On peut utiliser un spectre IR

Métropole 2021 :

En 1853, le chimiste italien Stanislao Cannizzaro développe une synthèse qui porte son nom, permettant d'obtenir l'alcool benzylique et l'ion benzoate à partir du benzaldéhyde. L'ion benzoate est transformé en acide benzoïque par acidification. L'acide benzoïque est une espèce chimique utilisée comme conservateur dans l'industrie agro-alimentaire et l'alcool benzylique, quant à lui, est utilisé comme antiseptique dans l'industrie pharmaceutique.

L'objectif de cet exercice est d'étudier la synthèse de Cannizzaro, puis les techniques permettant d'isoler et de contrôler la pureté des produits obtenus.

En fin de réaction, on verse le contenu du ballon dans une ampoule à décanter et on réalise une extraction liquide-liquide en utilisant de l'éther diéthylique comme solvant extracteur. Après décantation, on distingue une phase aqueuse et une phase organique non-miscibles que l'on sépare l'une de l'autre.

La phase organique est traitée ensuite grâce à un dispositif qui permet d'évaporer l'éther diéthylique présent et de récupérer un produit A sous forme liquide.

La phase aqueuse est placée dans un grand bécher placé dans un bain d'eau et de glace. On y verse goutte-à-goutte une solution concentrée d'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le pH soit inférieur à 2. On observe la formation d'un solide correspondant au produit B.

Une chromatographie sur couche mince des produits A et B obtenus est réalisée sous une hotte aspirante. Tous les produits sont dissous à 1 % dans le dichlorométhane. La plaque est révélée à l'aide d'une lampe UV et le chromatogramme obtenu est présenté sur la figure 2.

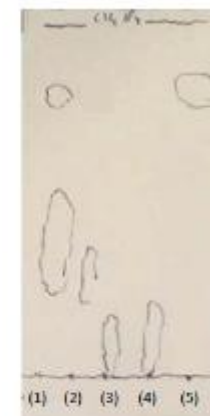


Figure 2. Chromatogramme obtenu

- (1) : produit A
- (2) : alcool benzylique commercial
- (3) : produit B
- (4) : acide benzoïque commercial
- (5) : benzaldéhyde commercial

.....

.....

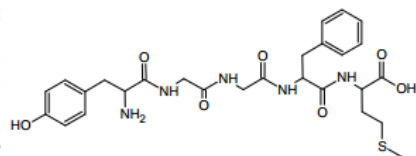
.....

.....

SYNTHESE MULTI-ETAPES :

Elaborer une séquence réactionnelle/protection/déprotection

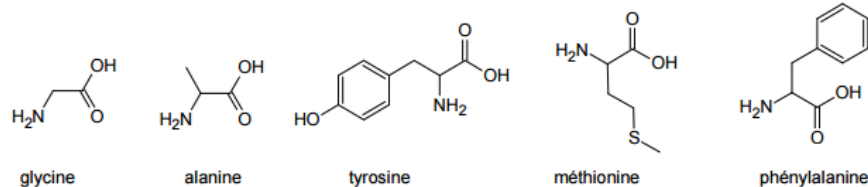
La Met-enképhaline (aussi appelée Tyr-Gly-Gly-Phe-Met) est un petit polypeptide, c'est-à-dire une molécule construite à partir de cinq acides α -aminés. Elle appartient à la famille des enképhalines, molécules ayant une action au niveau des neurones nociceptifs. Ces neurones interviennent dans le mécanisme de déclenchement de la douleur ; la capacité des enképhalines à inhiber ces neurones, c'est-à-dire à diminuer leur activité, leur confère une activité analgésique.



Formule topologique de la Met-enképhaline

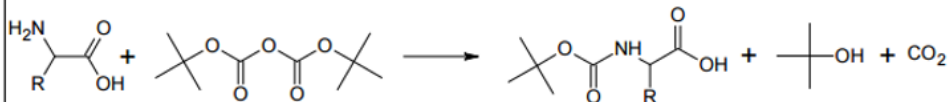
Le but de cet exercice est de montrer la complexité de la synthèse d'un polypeptide, même court, et de mettre en place une stratégie pour la dernière étape de la synthèse de la Met-enképhaline.

Document 1 – Exemples d'acides α -aminés présents dans l'organisme.

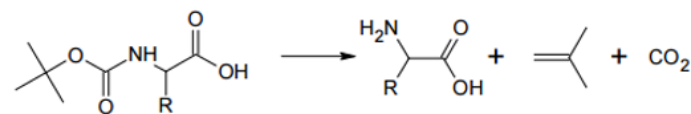


Document 2 – Exemple de séquence de protection/déprotection d'une fonction amine

Protection d'une fonction amine par le tert-butylcarbamate :

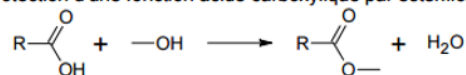


La déprotection qui permet de retrouver la fonction amine est assurée par la décomposition du produit obtenu en milieu acide à 25°C.



Document 3 – Exemple de séquence de protection/déprotection d'une fonction acide carboxylique

Protection d'une fonction acide carboxylique par estérification :



Cette réaction est équilibrée. Afin d'obtenir un bon rendement, et pour que la réaction puisse être considérée comme totale, il est nécessaire d'éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation, par exemple à l'aide d'un montage de Dean-Stark.

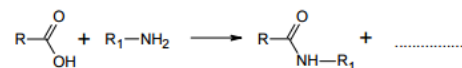
La déprotection de la fonction est assurée par la réaction inverse, appelée hydrolyse, à l'aide d'un catalyseur acide. Celle-ci est également équilibrée, et on utilise un grand excès d'eau afin de la réaliser avec un bon rendement.

1. Mise en évidence de la difficulté de la synthèse peptidique

1.1. À quoi reconnaît-on que les molécules du document 1 sont bien des acides aminés ?

1.2. Identifier les 4 acides α -aminés différents nécessaires à la synthèse de la Met-enképhaline.

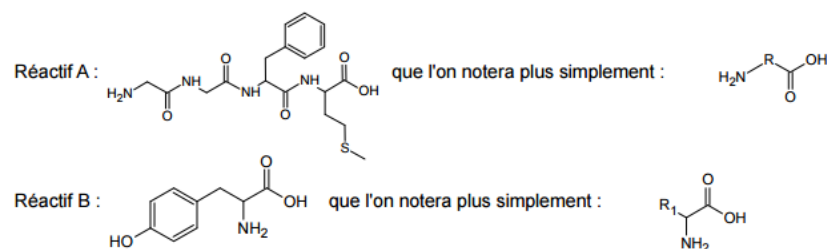
1.3. Sur la copie, recopier et compléter l'équation de réaction ci-dessous entre un acide carboxylique et une amine. Entourer et nommer le nouveau groupe fonctionnel.



1.4. En déduire s'il est possible d'obtenir un seul dipeptide en faisant réagir deux acides α -aminés différents ensemble sans précaution particulière. Justifier simplement.

2. Dernière étape de synthèse de la Met-enképhaline

On envisage la dernière étape de la synthèse de la Met-enképhaline à partir des deux réactifs suivants :



2.1. Il est possible d'obtenir 4 pentapeptides à partir de ces deux réactifs. Les formules topologiques de deux d'entre eux sont données ci-dessous. Donner celles des deux autres.

Pentapeptide 1 (Met-enképhaline)	Pentapeptide 2

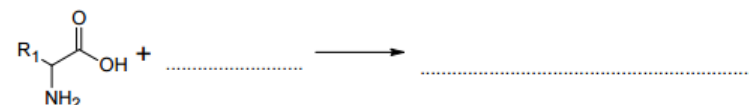
2.2. Déduire de la question précédente quelle fonction de chacun des réactifs A et B doit être protégée afin d'obtenir uniquement la Met-enképhaline.

2.3. À l'aide des documents, compléter l'ANNEXE II À RENDRE AVEC LA COPIE présentant la suite de transformations chimiques à mettre en place afin de réaliser la dernière étape de la synthèse de la Met-enképhaline.

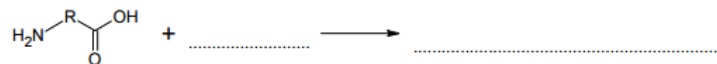
ANNEXE DE L'EXERCICE III :

Suite de transformations chimiques de la dernière étape de la synthèse de la Met-enképhaline

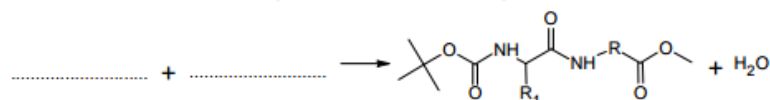
1- Protection du réactif B :



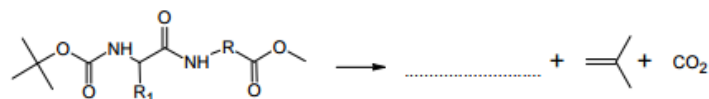
2- Protection du réactif A :



3- Réaction entre le réactif A protégé et le réactif B protégé :



4- Déprotection de la fonction amine :



5- Déprotection de la fonction acide carboxylique :



Appliquer les principes de la chimie verte :

L'objectif de la chimie verte est de réduire l'impact de la chimie sur la santé humaine et l'environnement. Il s'agit donc de rechercher des milieux réactionnels alternatifs et respectueux de l'environnement tout en s'efforçant, dans le même temps, d'augmenter les vitesses et d'abaisser les températures de réaction. Paul T. Anastas et John C. Warner ont développé 12 principes de la chimie verte en 1991. Ces principes se divisent en deux groupes : "réduire le risque" et "réduire le plus possible l'empreinte environnementale".

D'après <https://www.sigmaaldrich.com/>



Figure 1. Schém a illustrant quelques principes directeurs de la chimie verte

Dans la suite de l'exercice on compare trois protocoles de synthèse

Protocole A : synthèse avec montage de chauffage à reflux

- Étape 1 : dans un ballon on introduit 22 mL de 3-méthylbutan-1-ol, 15 mL d'acide éthanique pur et 10 gouttes d'acide sulfurique concentré, ainsi que quelques grains de pierre ponce.
- Étape 2 : le mélange est chauffé à reflux pendant 45 minutes puis refroidi à la température ambiante.
- Étape 3 : la phase organique est ensuite lavée avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium puis avec une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium. La phase organique est alors séchée à l'aide de sulfate de magnésium anhydre.
- La masse d'éthanoate de 3-méthylbutyle obtenue est $m_a = 19,7$ g.

Dans les protocoles B et C, les étapes 1 et 3 sont identiques à celles du protocole A mais l'étape 2 est modifiée comme indiqué ci-dessous :

	Protocole B	Protocole C
	Synthèse au four à micro-ondes	Synthèse avec un appareil de Dean-Stark
Modifications de l'étape 2	Chauffage avec une puissance de 800W pendant 30 s.	Chauffage à l'aide de l'appareil de Dean-Stark permettant d'extraire l'eau au cours de sa formation, en présence de cyclohexane jouant le rôle de solvant.
Rendement	87 %	85 %

Le chauffe-ballon utilisé dans les protocoles A et C lors de l'étape 2 consomme une énergie de $4,1 \times 10^5 \text{ J}$.

Q9. Calculer l'énergie utilisée pour chauffer le mélange réactionnel dans le protocole B. Commenter.

Q10. À l'aide de la figure 1, identifier, en le justifiant, quel protocole répond le mieux aux principes directeurs de la chimie verte.

a.

b.

c.

d.