

#01 - 2020

Afin de contrôler la qualité d'un lait avant la fabrication de yaourts, on réalise le titrage d'un volume $V = 10,00 \text{ mL}$ de ce lait auquel on ajoute 40 mL d'eau par une solution étalonnée d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}), \text{OH}^-(\text{aq})$) de concentration: $C_{\text{HO}^-} = 0,015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Le titrage est suivi par suivi pH-métrie. Les résultats obtenus sont présentés, sous forme graphique (figure 1).

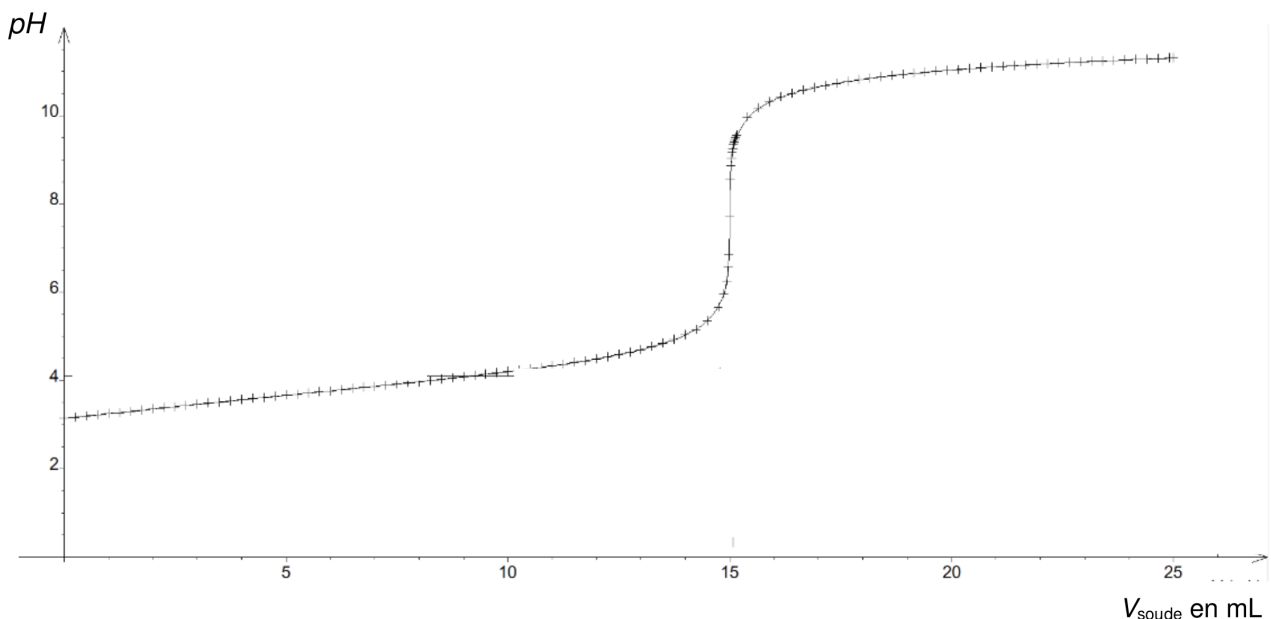


Figure 1 : évolution du pH en fonction du volume d'hydroxyde de sodium versé.

- 3) Indiquer quelle est l'espèce du couple acide lactique/lactate présente majoritairement au début du titrage d'une part, en fin de titrage d'autre part.
- 4) En déduire l'équation de la réaction support du titrage, en supposant que l'acide lactique est le seul acide présent dans le lait.
- 5) Déterminer le volume à l'équivalence en explicitant la méthode mise en œuvre.
- 6) Estimer graphiquement une valeur approchée du pK_a . Commenter le résultat obtenu.
- 7) Déterminer la concentration en quantité de matière en acide lactique du lait analysé. Exprimer le résultat de la mesure en tenant compte d'une incertitude-type égale à $3 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- 8) Conclure si le lait analysé est frais ou pas et s'il peut être utilisé pour la production de yaourts.

Pour que le lait soit utilisable pour la fabrication de yaourt, il ne doit pas contenir plus de $2,16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acide lactique avant l'ensemencement par les ferments lactiques. Au-delà de $5,00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acide lactique, il présente un risque de caillage.

Données :

- masse molaire moléculaire de l'acide lactique $M = 90,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- pK_a du couple acide lactique/ion lactate à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $pK_a = 3,90$;

1.2. Dosage de l'acidité du lait

Un technicien dose l'acidité d'un lait selon la méthode Dornic.

Document 1 : la méthode Dornic

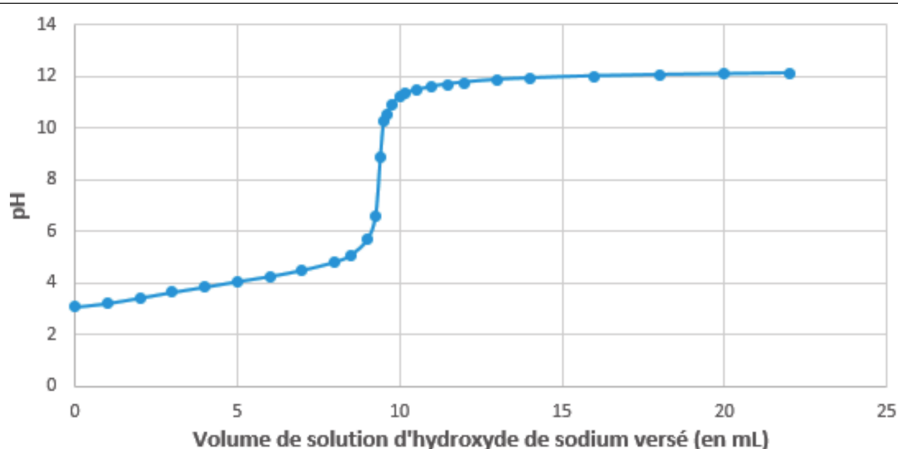
- Prélever $V = 10,00$ mL de lait et les introduire dans un erlenmeyer.
- Ajouter 2 gouttes d'un indicateur coloré acido-basique bien choisi.
- Remplir la microburette de 5,00 mL de solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$) de concentration en quantité de matière $C_B = 0,111 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, appelée « soude Dornic ». Ajuster le niveau du liquide au niveau zéro de la microburette.
- Placer alors l'erlenmeyer sous la microburette.
- Agiter afin d'homogénéiser le mélange.
- Verser goutte à goutte la solution d'hydroxyde de sodium dans l'erlenmeyer en agitant le mélange jusqu'à obtenir le virage de l'indicateur coloré.

Données :

- pK_A du couple acide lactique / ion lactate : $pK_A (\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 / \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-) = 3,9$ à 25°C ;
- Masses molaires atomiques :
 $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- 1.2.1. Faire un schéma légendé du montage et indiquer les espèces chimiques mises en jeu dans la méthode Dornic pour réaliser le dosage.
- 1.2.2. Écrire l'équation de la réaction support du titrage, en supposant que le seul acide présent dans le lait est l'acide lactique.
- 1.2.3. Indiquer l'indicateur coloré choisi parmi ceux du document 3 pour la méthode Dornic à l'aide des documents 2 et 3. Si plusieurs indicateurs sont possibles, justifier votre choix.

Document 2 : exemple de courbe de titrage d'une solution d'acide lactique par une solution d'hydroxyde de sodium



Courbe de titrage suivi par pH-métrie de 10,00 mL d'une solution d'acide lactique à environ $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ par une solution d'hydroxyde de sodium à $0,111 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. De l'eau distillée a été ajoutée de façon à immerger les électrodes.

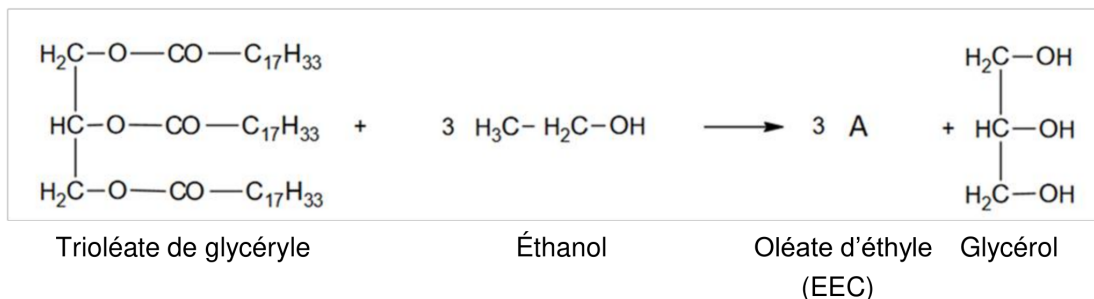
Document 3 : informations sur quelques indicateurs colorés acido-basiques usuels

Indicateur coloré	Teinte de la forme acide	Zone de virage	Teinte de la forme basique	Pictogrammes
Jaune de méthyle	rouge	$2,9 < \text{pH} < 4,0$	jaune	
Hélianthine	rouge	$3,1 < \text{pH} < 4,4$	jaune	
Bleu de thymol	jaune	$8,0 < \text{pH} < 9,6$	bleu	
Phénolphtaléine	incolore	$8,2 < \text{pH} < 10,0$	rosé	

#03 - 2020

L'objectif de cette partie est l'étude de la synthèse d'un ester éthylique d'acide gras par transestérification : l'**EEC** ainsi nommé car il s'agit d'un ester éthylique d'une huile végétale issue des graines de colza.

L'huile de colza est composée majoritairement de trioléate de glycéryle. Sa transestérification s'effectue en milieu basique [présence d'hydroxyde de potassium ($K^+(aq)$, $HO^-(aq)$)] et en présence d'un excès d'éthanol. L'équation de la réaction chimique modélisant cette transformation est :



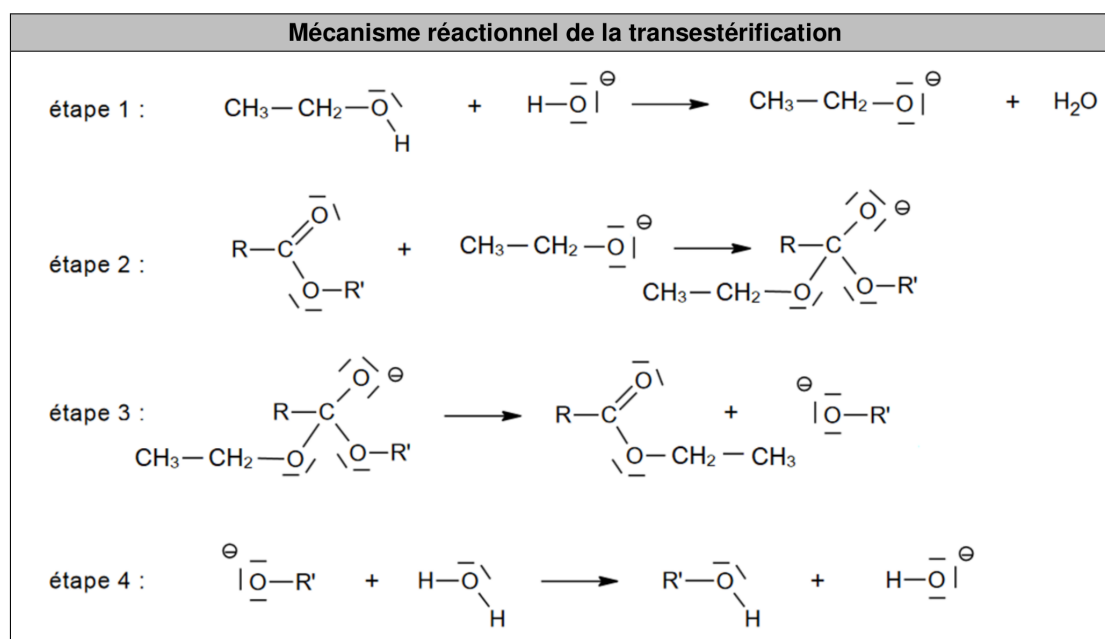
Données :

	Formule brute	Masse molaire (g·mol⁻¹)	Masse volumique (g·L⁻¹ à 15 °C)
Oléate d'éthyle (EEC)	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310	880

- 1) Sur le **document réponse 5, page 17/17**, à rendre avec la copie, entourer les groupes caractéristiques du glycérol et nommer les fonctions chimiques associées.
- 2) Sans développer le groupe $-\text{C}_{17}\text{H}_{33}$, donner la formule développée de la molécule A (oléate d'éthyle).

On donne ci-dessous les étapes élémentaires du mécanisme réactionnel d'une transestérification d'un ester simple.

Dans le cas du trioléate de glycéryle, la transestérification a lieu sur les trois groupes caractéristiques présents.



- 3) Indiquer ce que représentent les flèches courbes dans l'écriture d'un mécanisme réactionnel.
- 4) Compléter par des flèches courbes l'étape 2 du mécanisme élémentaire de transestérification sur le **document réponse 6, page 17/17**, à rendre avec la copie.
- 5) Écrire l'équation de la réaction chimique modélisant au niveau macroscopique la transestérification, modélisée au niveau microscopique par le mécanisme réactionnel écrit ci-dessus.

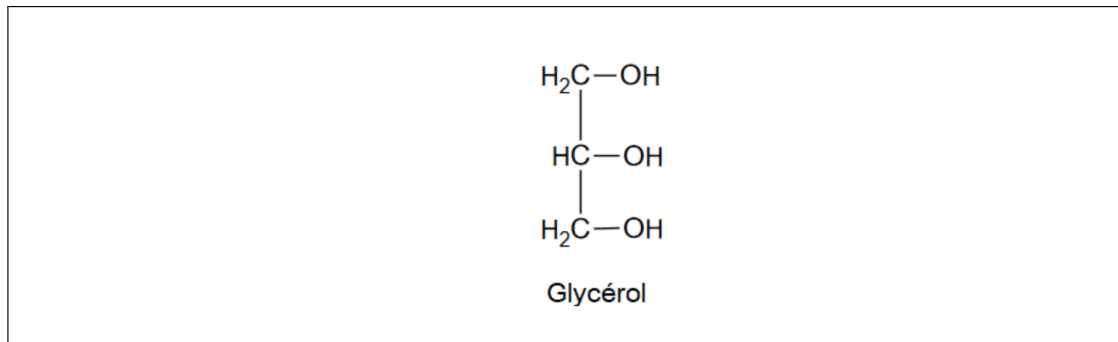
La transestérification de l'huile de colza se déroule en présence d'un excès d'éthanol. La chaîne de fabrication d'EEC montre que 1 150 kg d'huile de colza permettent d'obtenir 1 200 L d'EEC.

- 6) Montrer que cette transestérification permet d'obtenir $1,06 \times 10^3$ kg d'EEC et déduire la quantité de matière d'ECC obtenue notée $n_{obtenue}$.
- 7) La valeur maximale de la quantité de matière d'EEC qu'il est possible d'obtenir avec cette réaction est $n_{max} = 3,90 \times 10^3$ mol.
Déterminer la valeur du rendement de la synthèse d'EEC.

Document réponse 5

Partie B – Limitation de l'empreinte carbone lors des déplacements de Tara

Q1.

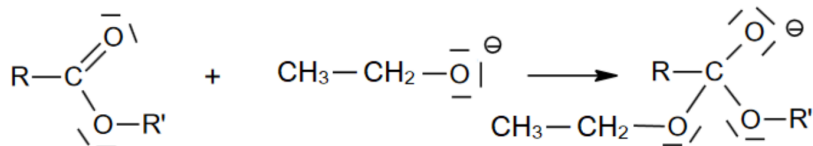


Document réponse 6

Partie B – Limitation de l'empreinte carbone lors des déplacements de Tara

Q4.

Mécanisme réactionnel de l'étape 2

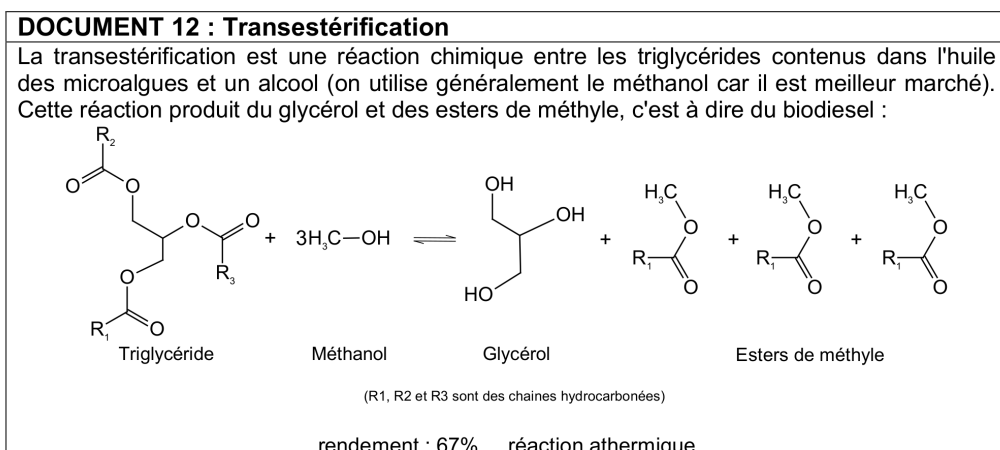


#04 – 2017 Polynésie

C. Transestérification

On s'intéresse désormais au réacteur de transestérification situé à la fin du procédé (voir **documents 7 et 12**).

- 2.8. En vous aidant du **document 12**, donner la représentation de Lewis de la molécule de méthanol et entourer le site nucléophile.
- 2.9. Dans l'installation, lors de la réaction de transestérification, le méthanol est introduit en large excès. Justifier cette affirmation.

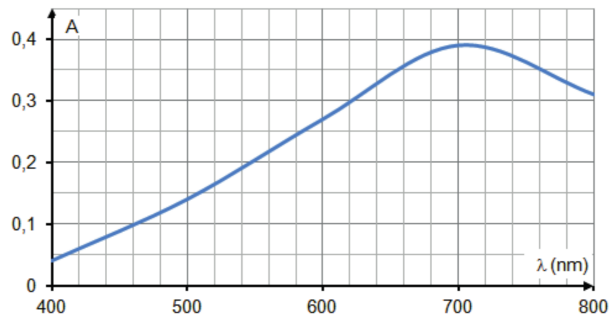


#05 – 2017 Session de remplacement

Pour traiter l'eau de la piscine, la commune a fait installer un dispositif de phyto-épuration. Il est nécessaire de vérifier régulièrement son efficacité pour programmer un entretien en cas de dysfonctionnement. Pour cela, on détermine la concentration molaire C en ions phosphate dans l'eau de la piscine par spectrophotométrie sur un échantillon noté solution S . Par une suite de réactions chimiques, les ions phosphate sont transformés en un complexe bleu. L'absorbance de la solution obtenue est mesurée à une longueur d'onde $\lambda = 710$ nm. La concentration molaire en ions phosphate est ensuite déterminée en utilisant la courbe d'étalonnage préalablement tracée (**document réponse A**, page 10).

- 1.2. Justifier à l'aide du **document 1** (page 7), le choix de la longueur d'onde pour mesurer l'absorbance A .
- 1.3. En utilisant le **document 2** (page 7), déterminer le volume de solution mère S_0 à prélever pour préparer 100,0 mL de la solution S_3 . Décrire le protocole expérimental en trois à cinq lignes.
- 1.4. D'après la loi de Beer-Lambert, $A = k \times C$ (k est une constante) justifier l'allure de la courbe obtenue dans le **document réponse A**.
- 1.5. Lors d'une vérification du dispositif de phyto-épuration, un technicien mesure une absorbance $A = 0,34$.
- 1.5.1. Déterminer la concentration massique en ions phosphate dans l'eau de la piscine. La détermination graphique devra apparaître clairement sur le **document réponse A**.
Données : masses molaires des ions phosphate $M = 79,0$ g.mol⁻¹

Document 1 : spectre d'absorption d'une solution composée du complexe bleu



Document 2 : préparation des solutions étalon pour le dosage par étalonnage spectrophotométrique des ions phosphate

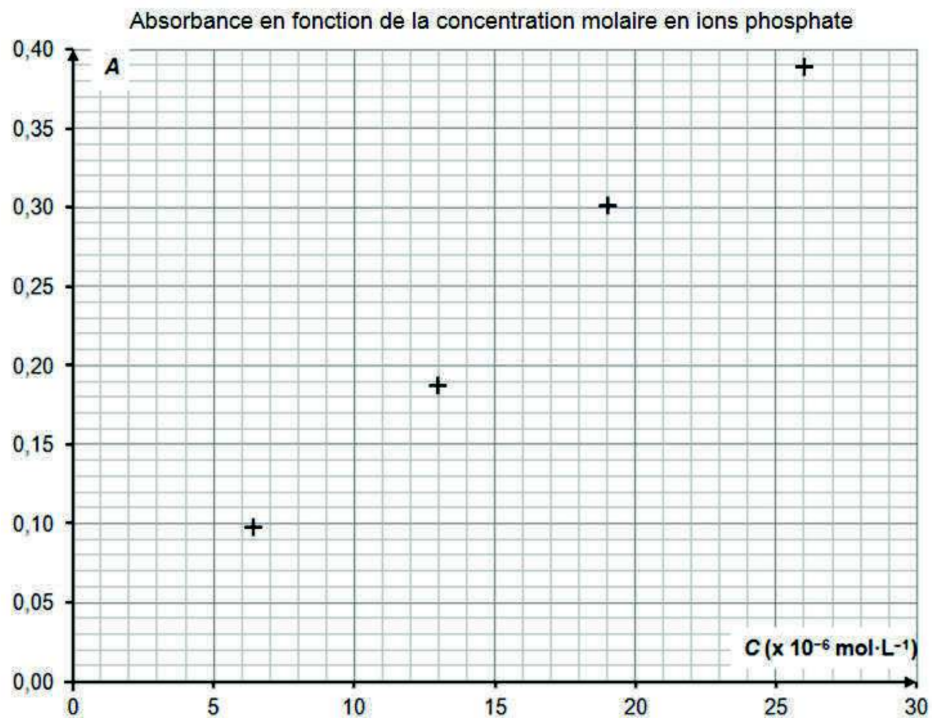
Pour réaliser la courbe d'étalonnage, on dispose d'une solution mère de concentration connue en ions phosphate (S_0).
On dilue cette solution pour obtenir des solutions fille (S_1, S_2, S_3) de concentrations différentes.
On prépare à partir de ces solutions des solutions de complexe bleu.
On mesure leur absorbance à $\lambda = 710$ nm.

Solution	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4
Concentration molaire ions phosphate ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) en	$2,60 \times 10^{-5}$	$1,90 \times 10^{-5}$	$1,30 \times 10^{-5}$	$6,50 \times 10^{-6}$	0,00
Absorbance A	0,389	0,301	0,187	0,098	0,000

Annexe

Documents réponse, à rendre avec la copie

Document réponse A : courbe d'étalonnage pour le dosage spectrophotométrique des ions phosphate



1. Le glucose

Le glucose linéaire est instable et subit une réaction de cyclisation (voir **document-réponse page 8**).

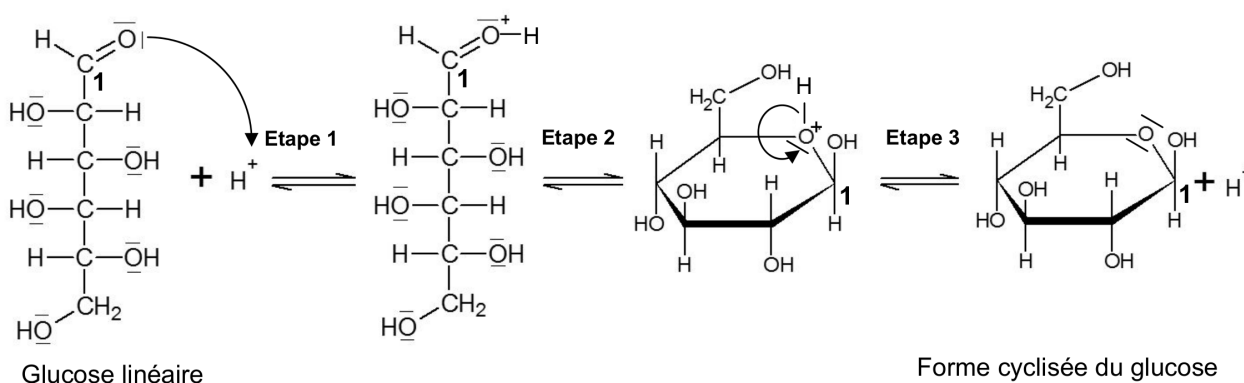
- 1.1. Indiquer si le carbone noté C₁ dans le **document-réponse** est un site électrophile ou nucléophile. Justifier à l'aide du **document 1**.
- 1.2. Sur le **document-réponse**, compléter le mécanisme réactionnel par les deux flèches-courbes manquantes permettant d'expliquer l'étape 2.
- 1.3. Indiquer à quelle catégorie de réaction (addition, substitution, élimination, acido-basique ou oxydo-réduction) appartient l'étape 2 de la cyclisation. Justifier.

DOCUMENT 1 : Electronégativité des atomes du glucose (échelle de Pauling)

H	C	O
2,1	2,5	3,4

DOCUMENT-RÉPONSE À RENDRE AVEC LA COPIE

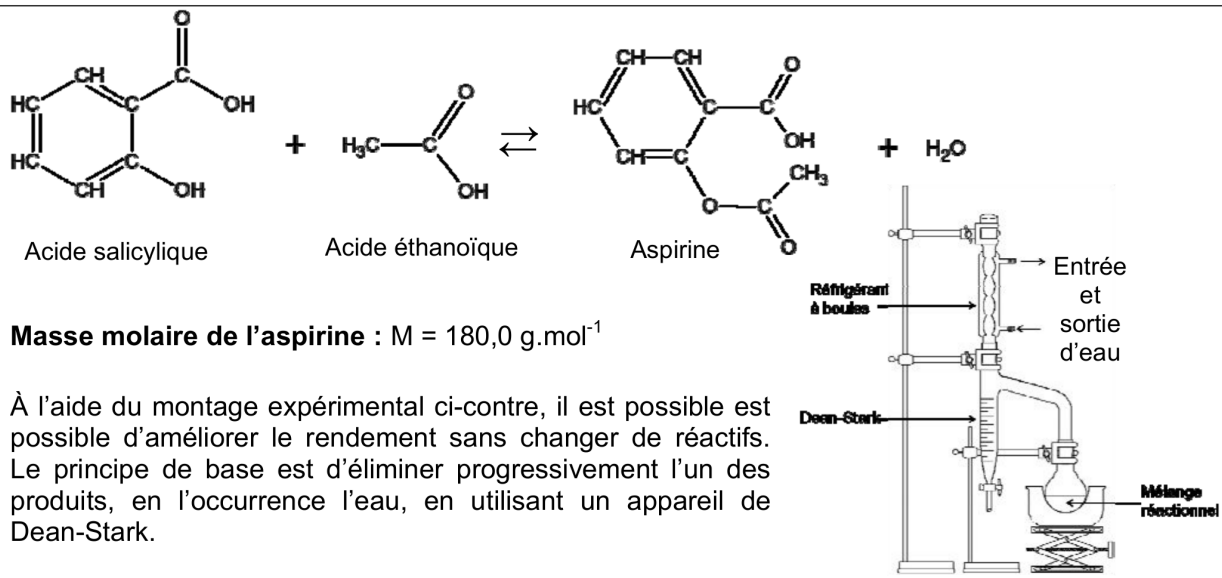
Partie A – Question 1.2



5. Synthèse de l'aspirine

- 5.1. Sur le **document-réponse**, entourer et nommer les groupes caractéristiques de l'aspirine.
- 5.2. En faisant appel à la notion de quotient de réaction et de constante d'équilibre, expliquer comment l'appareil de Dean-Stark (**document 4**) permet d'augmenter le rendement de la synthèse de l'aspirine à partir d'acide salicylique et d'acide éthanoïque.
- 5.3. À partir de 0,80 mol d'acide éthanoïque et de 0,80 mol d'acide salicylique, on obtient après séchage une masse d'aspirine de 138,5 g. À l'aide du **document 4**, calculer le rendement de cette synthèse. Commenter le résultat sachant que le rendement avec le même état initial sans appareil de Dean-Stark est de 67 %.

DOCUMENT 4 : Estérification et montage Dean-Stark



#07 – 2013

Les calculs rénaux sont de l'oxalate de calcium solide. Deux hypothèses peuvent être formulées pour les détruire :

- La dissolution chimique
- La lithotripsie : méthode de fragmentation des calculs par une onde de choc

A. Dissolution chimique

2.1. Écrire l'équilibre de dissolution de l'oxalate de calcium dans l'eau pure.

2.2. Donner l'expression de la constante d'équilibre K° de cette réaction.

2.3. Quel volume d'eau pure devrait ingérer le patient pour dissoudre un calcul rénal de 0,80 g, en supposant que le calcul est composé uniquement d'oxalate de calcium ?

Document 2 : Oxalate de calcium

L'oxalate de calcium est un composé ionique de formule CaC_2O_4 . Sa solubilité dans l'eau pure à 37°C (température du corps humain) est $s = 6,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Masse molaire de l'ion calcium Ca^{2+} : $M = 40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse molaire de l'ion oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$: $M' = 88 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

PARTIE 3 : L'aspirine

En attendant d'être traité, un antidouleur, l'aspirine, permet de soulager les douleurs du patient.

3.1. Pour l'étape du mécanisme proposée sur le document réponse, dire s'il s'agit d'une réaction d'addition, de substitution, d'élimination, ou d'une réaction acide-base, sans justification.

3.2. Sur le document réponse :

3.2.1. Identifier le site nucléophile et le site électrophile impliqués dans l'étape proposée du mécanisme. Les valeurs d'électronégativité sont les suivantes :

- pour C : 2,5 - pour H : 2,1 - pour O : 3,4

3.2.2. Représenter les transferts électroniques à l'aide du formalisme des flèches courbes.

3.3. A partir des documents, établir un compte-rendu d'expérience dans lequel apparaît :

- un protocole à mettre en œuvre pour **initier** la synthèse de l'aspirine,
- une discussion qui prouve que le produit synthétisé est l'aspirine,
- la présentation détaillée du calcul du rendement noté r , de la synthèse.

On rappelle que $\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g.mL}^{-1}$.

Document 7 : Synthèse de l'aspirine en laboratoire

Schéma de synthèse :



Équation de la réaction et données physico-chimiques:



	M (en g.mol^{-1})	d (densité)	$\Theta_{\text{ébullition}}$ (en $^{\circ}\text{C}$)
Anhydride éthanoïque	102	1,08	139
Acide salicylique	138		211
Aspirine	180		

Question 3.2

Une étape du mécanisme :

