

DEVOIR SURVEILLE N°1
PHYSIQUE-CHIMIE
Terminale Générale Scientifique
DURÉE DE L'ÉPREUVE : 1h30

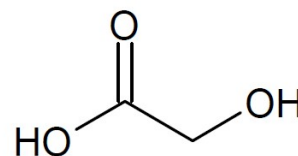
L'usage d'une calculatrice **EST** autorisé
Le sujet doit être rendu avec la copie

Exercice 1 : réaction acido-basique et spectre IR

L'acide glycolique est le plus petit des acides α -hydroxylés, il sera noté AH. L'acide glycolique peut être obtenu à partir d'extrait de canne à sucre, de betterave ou de raisin.

Grâce à son excellente capacité à pénétrer la peau, l'acide glycolique est très utilisé dans les produits de soins pour la peau, le plus souvent dans les peelings (technique destinée à régénérer la peau du visage).

L'acide glycolique permet d'améliorer la texture et l'apparence de la peau. Il peut réduire les rides, l'acné ou l'hyperpigmentation.



D'après https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_glycolique

Données à 25°C

Acide glycolique :

- très bonne solubilité dans l'eau ;
- masse volumique : $1,49 \text{ g.cm}^{-3}$;
- masse molaire : 76 g.mol^{-1} ;
- pK_a (acide glycolique / ion glycolate) = 3,83.

Table simplifiée de données pour la spectroscopie IR

Liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})
O-H alcool	3200–3400
N-H amine	3100–3500
C_{tri} -H	3000–3100
$\text{C}_{\text{tér}}$ -H	2800–3000
O-H acide carboxylique	2500–3200
C=O ester	1700–1740
C=O aldéhyde ou cétone	1650–1730
C=O acide carboxylique	1680–1710
N-H amine ou amide	1560–1640

Les trois parties de l'exercice sont indépendantes.

A. Étude du caractère acide de l'acide glycolique.

Le nom de cette molécule en nomenclature officielle est acide 2-hydroxyéthanoïque.

A.1. Donner le schéma de Lewis de cet acide. Sur celui-ci, identifier, en l'entourant, l'atome d'hydrogène responsable de l'acidité de la molécule.

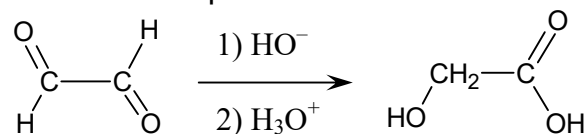
A.2. Écrire la formule semi-développée de l'ion glycolate, base conjuguée de l'acide glycolique. On notera, par la suite, HA l'acide et A^- sa base conjuguée.

La valeur du pH d'un produit de soin contenant l'acide glycolique est égale à 6,5.

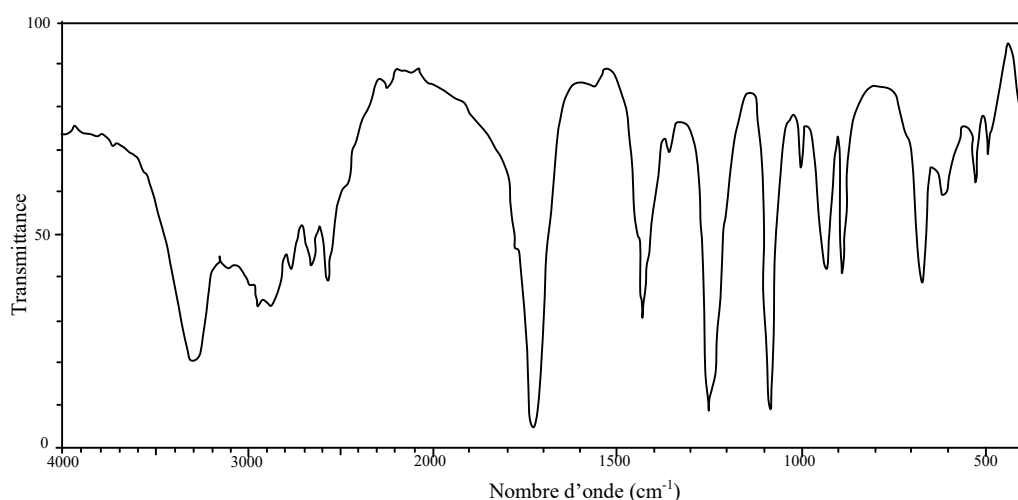
A.3. Pour cette crème, calculer la valeur de la concentration en ion oxonium $[H_3O^+]_{\text{éq}}$.

A.4. Établir l'équation de réaction de l'acide glycolique (HA) avec l'eau.

A.5. Dans l'industrie, l'acide glycolique n'est pas extrait de la canne à sucre mais synthétisé à partir du glyoxal, selon une réaction de Cannizzaro d'équation suivante :



Un spectre infrarouge du produit finalement obtenu est donné ci-après. Avancer deux arguments pour justifier qu'il peut correspondre à l'acide glycolique.



B. UN ACIDE AMINÉ AU RÔLE MAJEUR : LA GLYCINE

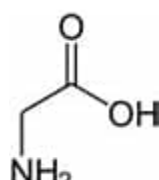
L'électrophorèse a été développée à partir de 1931 par le chimiste suédois Arne Tiselius (Prix Nobel de chimie en 1948), dans le but de séparer les protéines du sérum sanguin.

On modélise une solution contenant de la glycine.

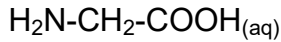
À partir des documents ci-après, représenter les domaines de prédominance des quatre acides α -aminés évoqués ci-dessus. À partir des réponses aux questions précédentes et des connaissances acquises, associer à chaque tache obtenue lors de l'électrophorèse du mélange M, l'acide α -aminé qui lui correspond.

Données :

- La glycine :

Formule brute	Représentation topologique	Masse molaire
$C_2H_5NO_2$		$75 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

B.1. En solution aqueuse, la glycine existe sous trois formes ioniques différentes qui constituent deux couples acide-base. Seules les groupes COOH et NH₂ prennent des formes acide ou basique.

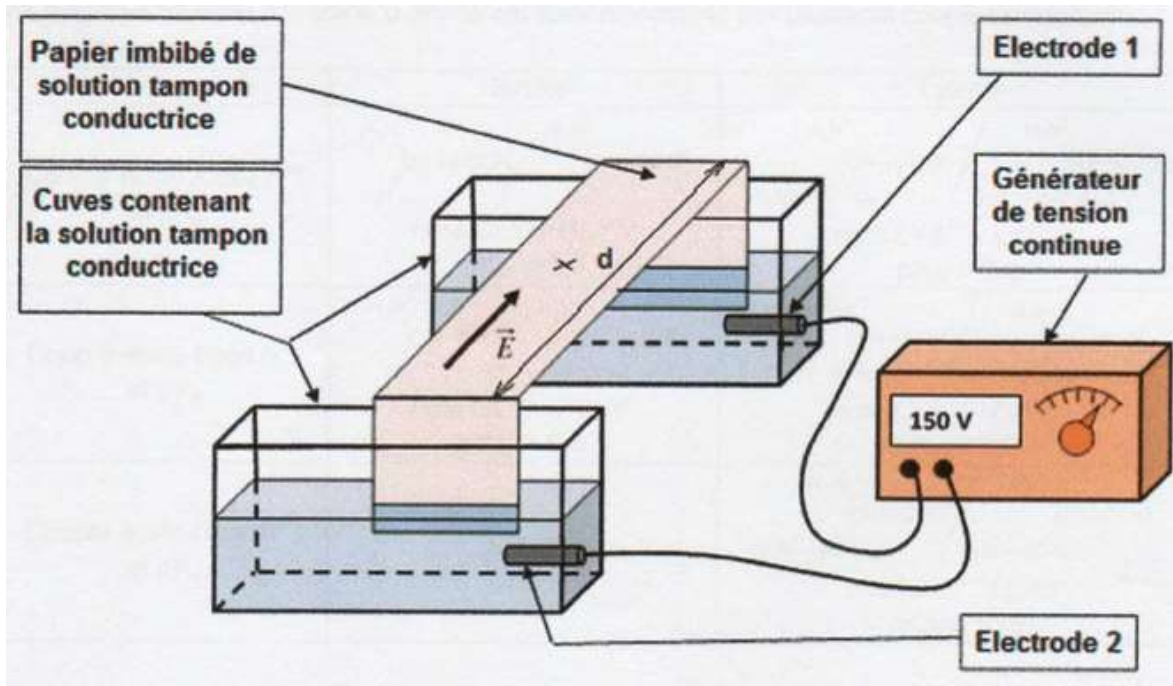


Ecrire ces couples acido-basiques en précisant la formule semi-développée de chaque espèce.

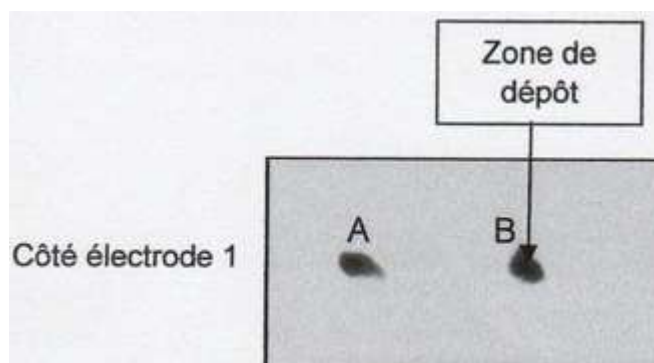
B.2. On réalise l'électrophorèse d'une solution contenant de la glycine.

À partir des documents ci-après, associer à la tâche obtenue la forme de la glycine identifiée (acide, basique, neutre). On justifiera la réponse.

- Le dispositif utilisé pour réaliser l'électrophorèse du mélange M est représenté ci-après.



- Le support de migration est une feuille de papier de type acétate de cellulose.
- Quelques gouttes du mélange M sont déposées au centre de la feuille de papier, marquées d'une croix (voir figure ci-dessus).
- Le générateur de tension, réglé sur la tension $U = 150 \text{ V}$ est mis en fonctionnement pendant plusieurs heures. Il permet de produire le champ électrique \vec{E} , supposé uniforme, dont la direction et le sens sont représentés sur la figure ci-dessus.
- Le générateur est éteint puis on vaporise sur la feuille de papier, sous hotte, du réactif à la ninhydrine lequel colore les acides α -aminés afin de rendre visible leur position sur le papier après migration.
- La feuille de papier fait apparaître alors deux tâches, notées A et B. La feuille de papier est représentée ci-dessous :



EXERCICE 2 UNE BOISSON DE RÉHYDRATATION (Métropole 2021)

Le spectre d'absorption de la liqueur de Fehling (figure 1) est donné ci-après ainsi qu'un cercle chromatique (figure 2) :

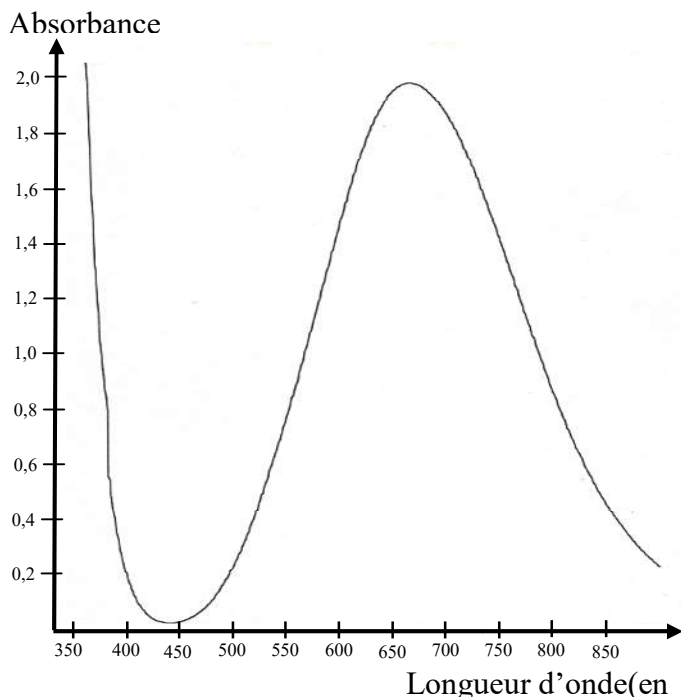


Figure 1. Spectre d'absorption de la liqueur de Fehling

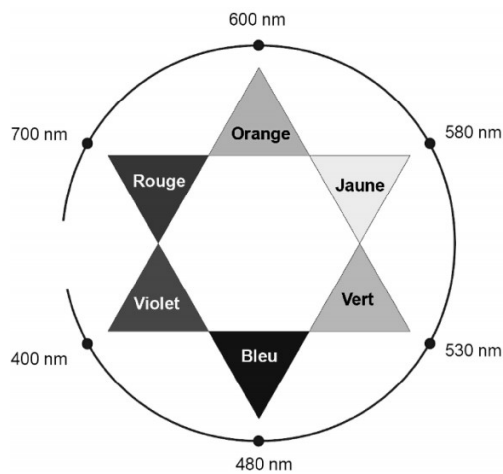


Figure 2. Cercle chromatique

1. Justifier la couleur de la solution de liqueur de Fehling.

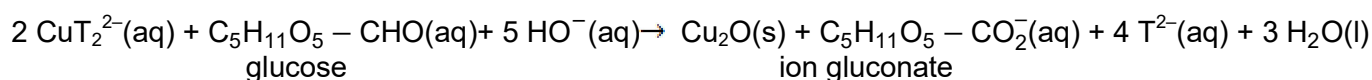
2. Dosage du glucose

Le médicament permettant la réhydratation contient, entre autres, du glucose qui possède des propriétés réductrices. On souhaite utiliser ces propriétés pour réaliser un dosage par étalonnage utilisant la spectrophotométrie.

On réalise une courbe d'étalonnage selon le protocole expérimental suivant :

- préparer une gamme de solutions aqueuses étalons de concentrations en masse C_m de glucose connues ; ces solutions étalon sont incolores ;
- faire réagir, une à une, 10,0 mL de ces solutions étalons avec 5,0 mL de liqueur de Fehling dans un bain-marie bouillant pendant 15 min ; il se forme le précipité rouge-brique Cu_2O ;
- éliminer le précipité du mélange par filtration. Le filtrat obtenu est de couleur bleue ;
- introduire ce filtrat dans une fiole jaugée de 25,0 mL et ajuster le trait de jauge avec de l'eau distillée ;
- mesurer avec un spectrophotomètre l'absorbance de la solution obtenue de couleur bleue.

Le glucose contenu dans le médicament permettant la réhydratation réagit avec les ions CuT_2^{2-} contenus dans la liqueur de Fehling. Cette transformation chimique est totale et produit l'ion gluconate et l'oxyde de cuivre $\text{Cu}_2\text{O}(s)$, de couleur rouge-brique. L'équation de la réaction modélisant cette transformation est :



2.1. Proposer une longueur d'onde optimale pour régler le spectrophotomètre afin de réaliser les mesures.

La courbe d'étalonnage est obtenue à partir des mesures de l'absorbance des filtrats des différents mélanges. Elle est modélisée par une droite d'équation :

$$A = -0,39 \times C_m + 0,88 \quad \text{avec } C_m \text{ en } \text{g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

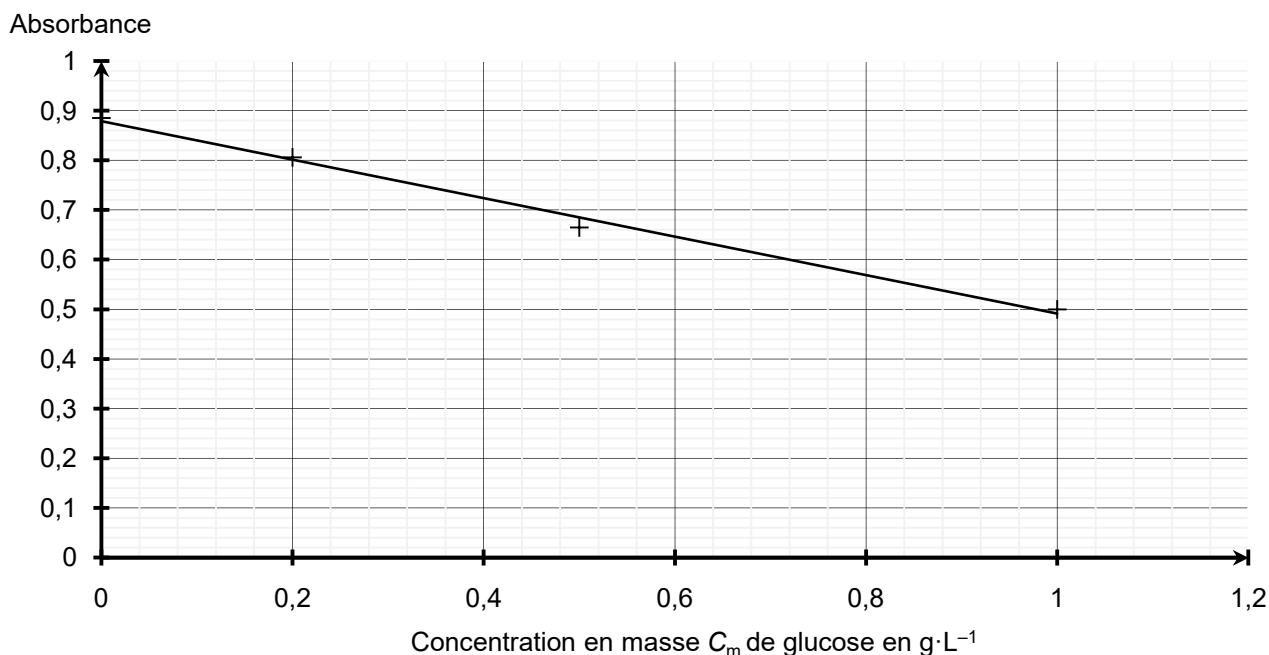


Figure 3. Courbe d'étalonnage : absorbance en fonction de la concentration en masse C_m de glucose

2.2. Expliquer pourquoi l'absorbance du filtrat diminue lorsque la concentration en masse de glucose augmente.

Afin de déterminer la masse de glucose contenue dans un sachet de médicament permettant la réhydratation, on réalise l'expérience suivante :

- une solution (S_1) de volume $V_1 = 500,0 \text{ mL}$ est préparée en dissolvant le contenu d'un sachet de médicament dans de l'eau distillée ;
- la solution (S_1) est ensuite diluée d'un facteur 10 pour obtenir la solution (S_2) ;
- en réalisant le même protocole expérimental que pour les solutions étalons, on mesure une absorbance $A = 0,59$ lorsqu'on utilise $10,0 \text{ mL}$ de solution (S_2) à la place de $10,0 \text{ mL}$ de solution étalon.

2.5. Déterminer la masse de glucose contenue dans le sachet de médicament permettant la réhydratation et commenter le résultat obtenu.

Exercice 3 : dosage par étalonnage conductimétrique

Les larmes artificielles vendues dans le commerce peuvent être fabriquées à partir d'une solution aqueuse de chlorure de sodium.

Elles sont fréquemment utilisées en ophtalmologie pour rincer les yeux puisque leur teneur en sel (ou chlorure de sodium NaCl) est équivalente à celle trouvée dans les larmes naturelles. On les trouve sous forme de doses stériles de 5,0 mL à usage unique.

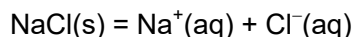
Composition d'une dose
Chlorure de sodium 0,045 g
Eau purifiée 5,0 mL
Solution de chlorure de sodium : à 0,9 % en masse

Extrait de l'étiquette d'un fabricant de larmes artificielles

L'objectif de cet exercice est de vérifier, par deux méthodes différentes, la composition indiquée par le fabricant sur les doses de larmes artificielles.

Données :

- L'équation de la réaction chimique de dissolution du chlorure de sodium dans l'eau s'écrit :



- à la température ambiante, la dissolution est totale aux concentrations utilisées ;
- masses molaires : $M(\text{Na}) = 23,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Dans le cas des solutions diluées, la conductivité σ des solutions s'exprime selon la relation $\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot [X_i]$, où $[X_i]$ représente la concentration de l'espèce ionique X_i en solution et λ_i la conductivité molaire ionique de cette espèce.

Dosage par étalonnage du chlorure de sodium dans les doses de larmes artificielles

On dispose de dix solutions aqueuses de chlorure de sodium de différentes concentrations molaires C pour lesquelles on a mesuré leur conductivité σ . Les résultats, regroupés dans le tableau ci-dessous, ont permis de tracer le graphe $\sigma = f(C)$ qui représente l'évolution de la conductivité des solutions aqueuses de chlorure de sodium en fonction de leur concentration (**FIGURE A6 DE L'ANNEXE**).

N° de la solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Concentration molaire C (mmol.L ⁻¹)	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
Conductivité de la solution σ (mS.cm ⁻¹)	0,125	0,255	0,360	0,447	0,576	0,702	0,816	0,919	1,03	1,10

On dilue par un facteur 20 la solution des larmes artificielles. La valeur mesurée de la conductivité de la solution S ainsi obtenue est de 0,880 mS.cm⁻¹.

1. Décrire le protocole détaillé permettant de préparer 50 mL de solution N°1 à partir de la solution N°5 supposée en quantité suffisante.

2. La **FIGURE A6 DE L'ANNEXE** tirée de l'expérience montre que l'on peut modéliser l'évolution des conductivités des solutions par une droite d'équation $\sigma = k \cdot C$ dans le domaine étudié.

2.1. Dans le cas des solutions diluées, exprimer la conductivité σ d'une solution aqueuse de chlorure de sodium en fonction des concentrations et des conductivités molaires ioniques de chaque espèce chimique présente en solution.

2.2. Sachant que la dissolution du chlorure de sodium dans l'eau est totale, montrer que l'expression précédente est en accord avec l'écriture $\sigma = k \cdot C$.

3. Déterminer la concentration molaire C en chlorure de sodium dans la solution diluée S.

4. Calculer la masse $m(\text{NaCl})$ de chlorure de sodium dissous dans une dose de larmes artificielles et la comparer à celle indiquée sur l'étiquette par le fabricant.

5. Pourquoi a-t-on mesuré la conductivité d'une solution de larmes diluée par un facteur 20 et non par un facteur 10 ?

ANNEXE DE L'EXERCICE III DE SPÉCIALITÉ

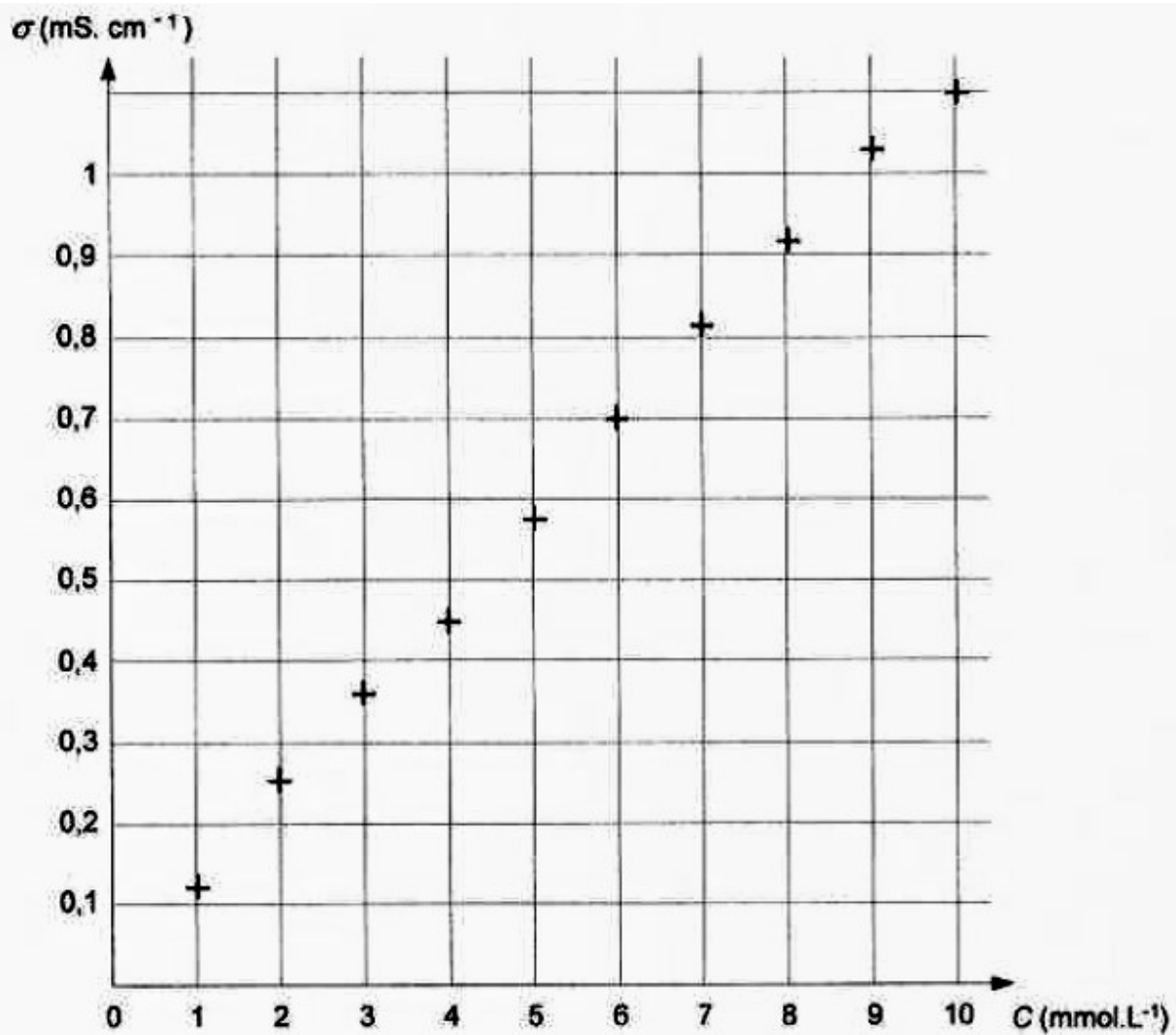
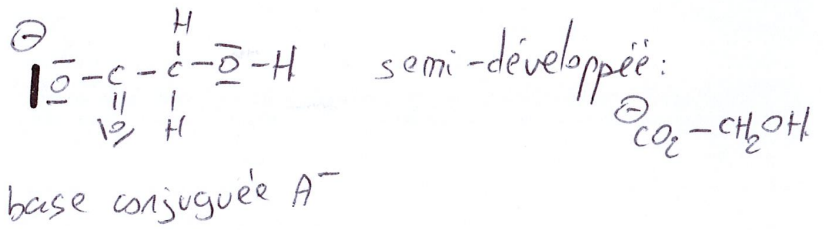
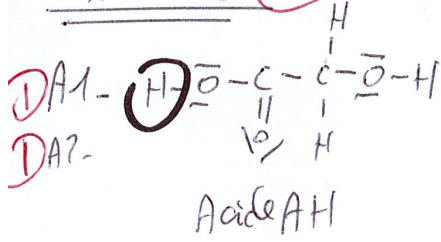
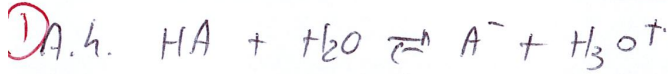


Figure A6. Graphe $\sigma = f(C)$ représentant la variation de la conductivité des solutions aqueuses de chlorure de sodium en fonction de leur concentration

Exercice 1 (10)

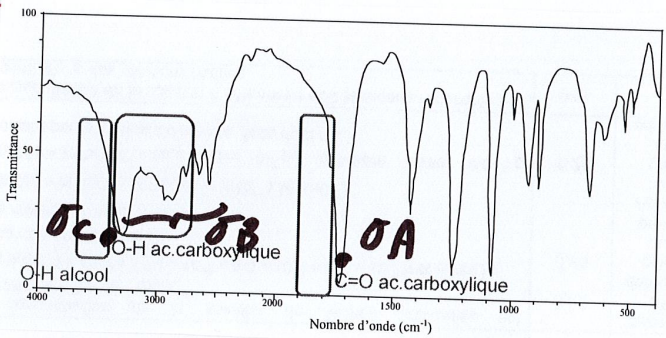


DA3. $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-6,5} = 3,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}^{-1}$

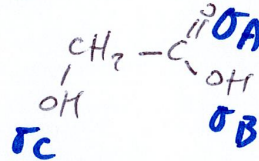


A.5.

(11)



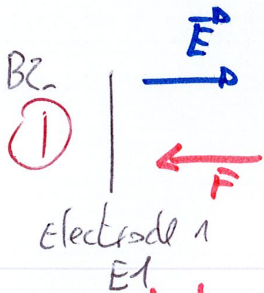
• $\sigma_A = 1700 \text{ cm}^{-1}$ liaison C=O de l'aldéhyde/cétone [1650-1730] cm⁻¹ ou de l'acide carbo [1680-1710] cm⁻¹
 • $\sigma_B = [2500-3200] \text{ cm}^{-1}$ sur le graphique correspond à la liaison O-H acide carboxylique des taches [2500-3200] cm⁻¹
 • $\sigma_C = [3200-3400] \text{ cm}^{-1}$ sur le graphique (pas évident) qui correspond à la liaison O-H de l'alcool



B1.

(11)

Acide α-aminé	Glycine	Lysine
Couple acide/base n°1 et pK _a	<chem>[NH3+]CC(=O)O</chem> / <chem>[NH3+]CC(=O)[O-]</chem> noté GLY ⁺ /GLY ⁰ pK _{a1} = 2,3	<chem>[NH3+]CCCC(=O)O</chem> / <chem>[NH3+]CCCC(=O)[O-]</chem> noté LYS ⁺ /LYS ⁰ pK _{a1} = 2,2
Couple acide/base n°2 et pK _a	<chem>[NH3+]CC(=O)O</chem> / <chem>[NH3+]CC(=O)[O-]</chem> noté GLY ⁰ /GLY ⁻ pK _{a2} = 9,6	<chem>[NH3+]CCCC(=O)O</chem> / <chem>[NH3+]CCCC(=O)[O-]</chem> noté LYS ⁰ /LYS ⁻ pK _{a2} = 9,0
Couple acide/base n°3 et pK _a	Aucun	<chem>[NH3+]CCCC(=O)O</chem> / <chem>NCCCC(=O)[O-]</chem> noté LYS ⁰ /LYS ⁻ pK _{a3} = 10,5



\vec{E} dans le sens des potentiels décroissants.
 donc Electrode 1: pôle ⊕
 Electrode 2: pôle ⊖

déplacement de la molécule

La molécule est attirée par le pôle ⊕
 La molécule est donc chargée négativement.
 Il s'agit de la forme basique

Exercice 2

1. La solution absorbe une lumière de longueur d'onde $\lambda = 675 \text{ nm}$
 Sa couleur est la couleur complémentaire, soit vert-bleu (rouge-orange)

2-1. $\lambda = 675 \text{ nm}$

2-2. La présence de glucose consomme de la liqueur de Fehling.
 La concentration (et donc l'absorbance) de la liqueur diminue

2.3. Equation de la droite $A = -0,39 \cdot c_m + 0,88$

ici $A = 0,59$

$$c_m = \frac{0,88 - A}{0,39} = \frac{0,88 - 0,59}{0,39} = \underline{\underline{0,74 \text{ g/L}}}$$

S_1 est 10 fois plus concentrée que $S_2 \Rightarrow c_{S1} = 7,4 \text{ g/L}$

masse correspondante à 500,0 mL de $S_1 \Rightarrow m = c_{S1} \times V_1 = 7,4 \times 0,500$

$$m = \underline{\underline{3,7 \text{ g}}}$$

Ecart relatif $\frac{\Delta m}{m} = \frac{4,0 - 3,7}{4,0} = 7,5\% \text{ d'écart.}$

Exercice 3

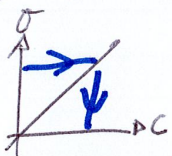
1. $S_5 \rightarrow S_1$ - prélever 10,0 mL de S_5 (pipette jaugée)
 $c_5 \xrightarrow{\times 5} c_1$ - les introduire dans une fiole jaugée de 50,0 mL
 $V_5 \xrightarrow{\times 5} V_1$ - ajouter de l'eau distillée au 2/3 - Homogénéiser
 - compléter jusqu'au trait de jauge (eau distillée) / Homogénéiser

2-1. $\sigma = (\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)) \times [\text{Cl}^-]$

2.2. Dissolution: $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ ($\lambda(\text{Na}^+)$ et $\lambda(\text{Cl}^-)$ sont des constantes
 { seule $[\text{Cl}^-]$ varie

on obtient bien un modèle linéaire: σ proportionnelle à la concentration en Cl^-

2.3. On trace la droite, on fait une lecture graphique



pour $\sigma = 0,880 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$

on lit $c = \underline{\underline{7,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}}$ pour la solution diluée!

4. Concentration de la solution commerciale: $c' = 20 \times 7,7 \cdot 10^{-3} = \underline{\underline{1,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}}$

quantité de matière: $n(\text{NaCl}) = c' \cdot V = 0,15 \times 0,005 = 7,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

masse correspondante: $m = n(\text{NaCl}) \times M(\text{NaCl}) = 7,7 \cdot 10^{-4} \times 58,5 = \underline{\underline{4,5 \cdot 10^{-2} \text{ g}}}$

Ecart relatif $\frac{\Delta m}{m} = \frac{0,045 - 0,045}{0,045} = 0\% \text{ d'écart!}$