

ANNALES DE CHIMIE

TERMINALE G

CHAPITRE 03

Bac 2023 Septembre Polynésie

EXERCICE 3 - ÉTUDE D'UN TRAITEMENT CONTRE LES VERRUES (4 points)

Afin d'éliminer les verrues simples, lésions cutanées d'origine virale très contagieuses et souvent douloureuses, il est coutume de les « brûler ». Un traitement par le froid ou une brûlure chimique ont l'effet identique de déshydrater les cellules contaminées et de provoquer la destruction du virus. Les lésions peuvent ainsi guérir et la peau cicatriser. Il est possible de se procurer en pharmacie des crayons qui permettent, à la maison, de traiter sélectivement la verrue. Certains, qui provoquent une brûlure chimique, contiennent une solution gélifiée d'acide trichloroacétique à 40,0% en masse.

L'objectif de cet exercice est de vérifier la concentration en quantité de matière d'acide trichloroacétique du crayon utilisé pour traiter les verrues.

Données :

- couple acide trichloroacétique/ion trichloroacétate: $\text{C}_2\text{HO}_2\text{Cl}_3(\text{aq})/\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_3^-(\text{aq})$;
- masse volumique ρ de la solution à 40,0% en masse d'acide trichloroacétique :
 $\rho = 1,50 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;
- masse molaire moléculaire de l'acide trichloroacétique : $M = 163,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On souhaite préparer un volume V de valeur égale à 100,0 mL d'une solution S_0 d'acide trichloroacétique à 40,0% en masse.

Q1. Calculer la valeur de la masse m d'acide trichloroacétique à peser pour préparer cette solution S_0 .

Q2. Vérifier que la valeur de la concentration en quantité de matière c_0 de la solution S_0 d'acide trichloroacétique ainsi préparée, est égale à $3,67 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On réalise une dilution au centième de la solution S_0 . Cette solution diluée est notée S_1 . Un volume $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de la solution S_1 est dosé par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) de concentration $c_2 = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Q3. Sur le document réponse à rendre obligatoirement avec la copie, annoter le schéma du dispositif utilisé pour le dosage pH-métrique réalisé.

La courbe de la figure 1 représente le suivi pH-métrique du milieu réactionnel.

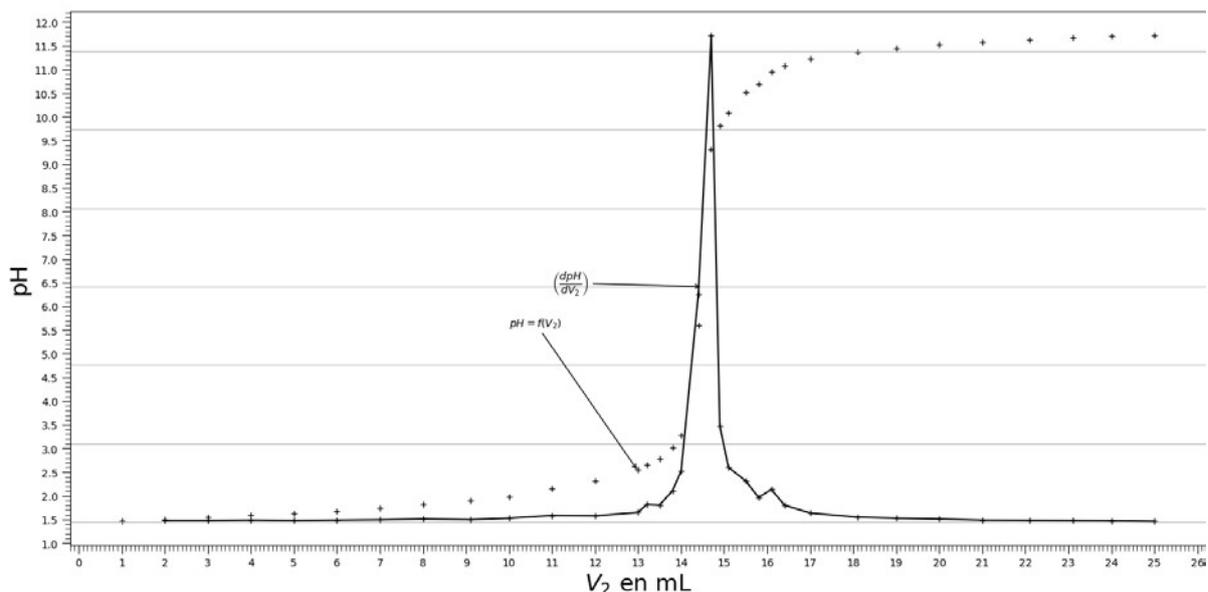


Figure 1. Courbe du dosage de la solution S_1 par la solution d'hydroxyde de sodium de concentration en quantité de matière c_2

Q4. À l'aide de la courbe de la figure 1, déterminer le volume V_{2E} de solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence. Nommer la méthode utilisée.

On veut modéliser la transformation chimique observée lors de la réalisation du dosage par l'hydroxyde de sodium en solution. L'acide trichloroacétique sera noté AH, tandis que l'ion trichloroacétate sera noté A^- .

Q5. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation observée durant le dosage.

Q6. Déterminer la valeur de la concentration en quantité de matière c_1 de la solution diluée d'acide trichloroacétique S_1 .

Q7. En déduire la valeur de la concentration en quantité de matière c_{0exp} de la solution aqueuse d'acide trichloroacétique S_0 .

On note $u(c_{0exp})$ l'incertitude-type sur la valeur de la concentration c_{0exp} de la solution S_0 . Une simulation via l'exécution d'un programme Python donne la valeur de $u(c_{0exp})$ égale à $4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Donnée :

Le résultat d'une mesure est en accord avec une valeur de référence si la valeur du quotient

$$\frac{|x - x_{ref}|}{u(x)}$$

est inférieure ou égale à 2, avec :

- x , la valeur expérimentale,
- x_{ref} , la valeur de référence,
- $u(x)$, l'incertitude-type.

Q8. Vérifier la compatibilité de la valeur de $c_{0\text{exp}}$ trouvée à l'issue du dosage à celle de la valeur de référence c_0 de la question Q2.

Pour mettre en place un contrôle-qualité rapide et plus systématique, on souhaite remplacer l'usage du pH-mètre dans le dosage par l'emploi d'un simple indicateur coloré acido-basique.

| Indicateur coloré | zone de virage | pKa | forme acide | forme basique |
|-------------------|----------------|-----|-------------|---------------|
| Bleu de thymol | 1,2 à 2,8 | 1,6 | rouge | jaune |
| Rouge de phénol | 6,0 à 8,0 | 7,1 | jaune | rouge |
| Thymolphtaléine | 9,3 à 10,5 | 9,9 | incolore | bleu |

Figure 2. Tableau présentant les caractéristiques de quelques indicateurs colorés acido-basiques disponibles

Q9. À partir de la figure 2, choisir l'indicateur coloré le plus pertinent pour le dosage de l'acide trichloroacétique parmi le choix proposé. Justifier la réponse.

**DOCUMENT RÉPONSE À RENDRE OBLIGATOIREMENT AVEC LA COPIE
EXERCICE3 - ÉTUDE D'UN TRAITEMENT CONTRE LES VERRUES**

Q3. Annoter le schéma du dispositif utilisé pour le dosage pH-métrique réalisé.

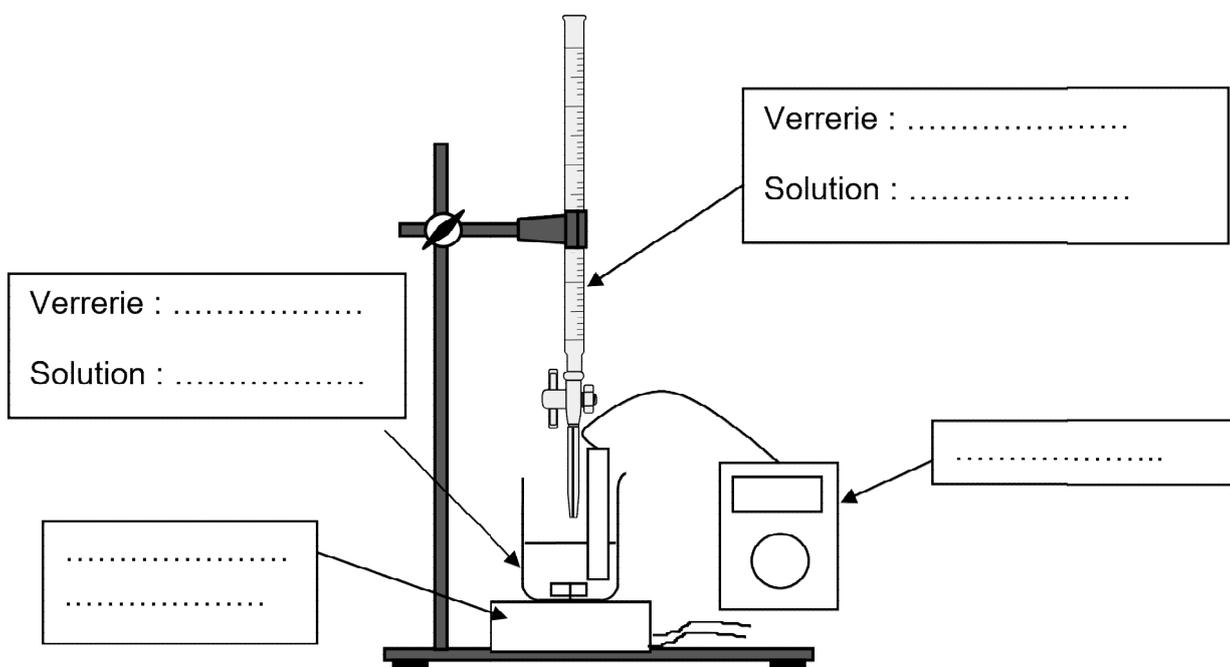


Schéma du dispositif de dosage par titrage pH-métrique

Données :

- couple acide trichloroacétique/ion trichloroacétate: $C_2HO_2Cl_3(aq)/C_2O_2Cl_3^-(aq)$;
- masse volumique ρ de la solution à 40,0% en masse d'acide trichloroacétique :
 $\rho = 1,50 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;
- masse molaire moléculaire de l'acide trichloroacétique : $M = 163,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On souhaite préparer un volume V de valeur égale à 100,0 mL d'une solution S_0 d'acide trichloroacétique à 40,0% en masse.

Q1. Calculer la valeur de la masse m d'acide trichloroacétique à peser pour préparer cette solution S_0 .

$$w = \frac{m}{m_{S_0}} \text{ donc } m = w \cdot m_{S_0}$$

$$\text{D'autre part } \rho = \frac{m_{S_0}}{V} \text{ donc } m_{S_0} = \rho \cdot V.$$

$$\text{Finalement } m = w \cdot \rho \cdot V$$

$$m = \frac{40}{100} \times 1,50 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \times 100,0 \times 10^{-3} \text{ L} = 60 \text{ g}$$

Q2. Vérifier que la valeur de la concentration en quantité de matière c_0 de la solution S_0 d'acide trichloroacétique ainsi préparée, est égale à $3,67 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$c = \frac{n}{V} \text{ et } n = \frac{m}{M} \text{ donc } c = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{m}{M \cdot V}$$

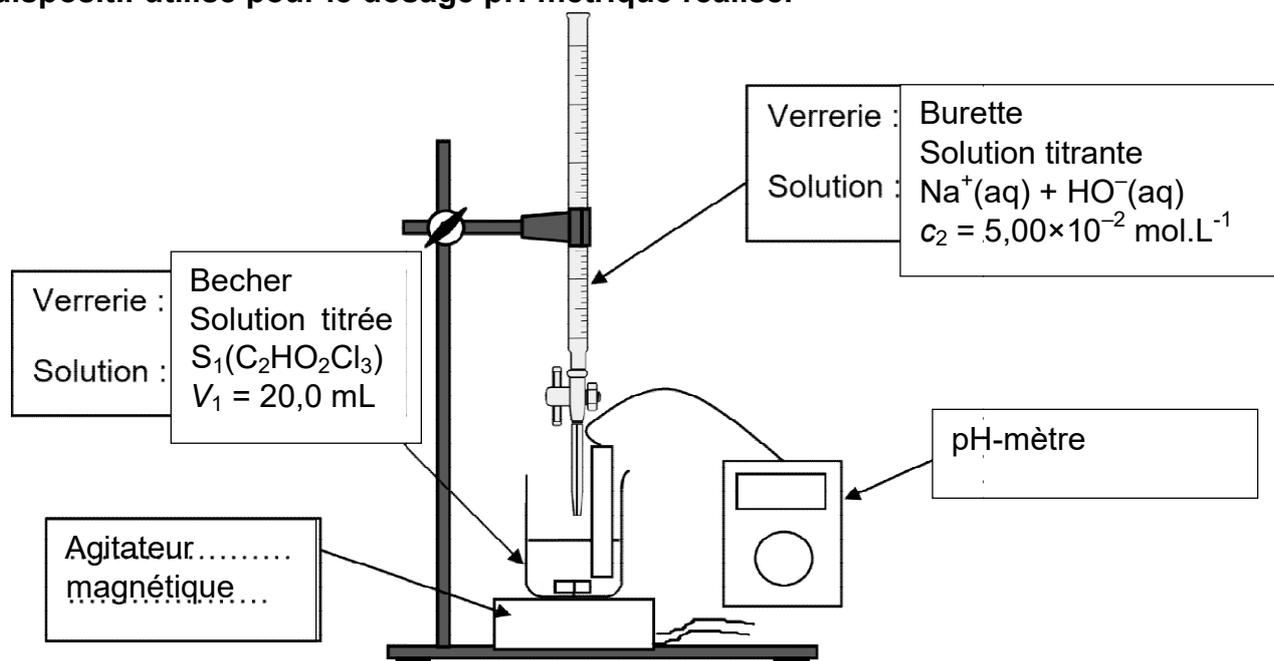
$$c_0 = \frac{60 \text{ g}}{163,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 100 \times 10^{-3} \text{ L}} = 3,67 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On peut utiliser directement

$$c = \frac{\rho \cdot w}{M} = \frac{1,50 \times 10^3 \times \frac{40}{100}}{163,5}$$

On réalise une dilution au centième de la solution S_0 . Cette solution diluée est notée S_1 . Un volume $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de la solution S_1 est dosé par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(aq) + \text{HO}^-(aq)$) de concentration $c_2 = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Q3. Sur le document réponse à rendre obligatoirement avec la copie, annoter le schéma du dispositif utilisé pour le dosage pH-métrique réalisé.



La courbe de la figure 1 représente le suivi pH-métrique du milieu réactionnel.

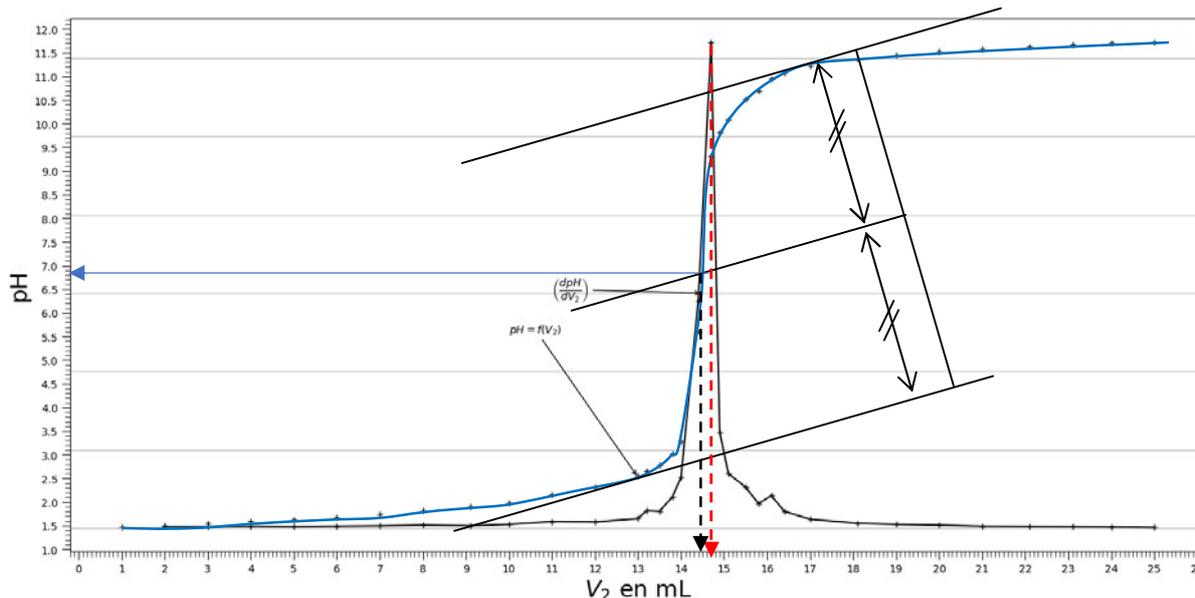


Figure 1. Courbe du dosage de la solution S₁ par la solution d'hydroxyde de sodium de concentration en quantité de matière c₂

Q4. À l'aide de la courbe de la figure 1, déterminer le volume V_{2E} de solution d'hydroxyde sodium versé à l'équivalence. Nommer la méthode utilisée.

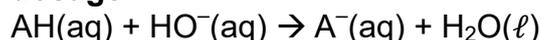
On utilise la méthode de la dérivée. La dérivée atteint un maximum pour $V = V_{2E} = 14,7$ mL.

La dérivée atteint un maximum pour $V = V_{2E} = 14,7$ mL.

(la méthode des tangentes donne $V_{2E} = 14,4$ mL, on accepte tout valeur proche de 14,5 mL)

On veut modéliser la transformation chimique observée lors de la réalisation du dosage par l'hydroxyde de sodium en solution. L'acide trichloroacétique sera noté AH, tandis que l'ion trichloroacétate sera noté A⁻.

Q5. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation observée durant le dosage.



Q6. Déterminer la valeur de la concentration en quantité de matière c₁ de la solution diluée d'acide trichloroacétique S₁.

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

$$n_{\text{HO}^- \text{ versée}} = n_{\text{AH}} \text{ initiale}$$

$$c_2 \cdot V_{2E} = c_1 \cdot V_1$$

$$c_1 = \frac{c_2 \cdot V_{2E}}{V_1}$$

$$c_1 = \frac{5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \times 14,7 \text{ mL}}{20,0 \text{ mL}} = 3,675 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Soit $c_1 = 3,68 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ avec deux chiffres significatifs.

Q7. En déduire la valeur de la concentration en quantité de matière c_{0exp} de la solution aqueuse d'acide trichloroacétique S₀.

La solution S₁ a été obtenue par une dilution au 100^{ème} de la solution S₀.

$$\text{Donc } c_{0\text{exp}} = 100 \cdot c_1$$

$$c_{0\text{exp}} = 3,68 \text{ mol.L}^{-1}.$$

On note $u(c_{0\text{exp}})$ l'incertitude-type sur la valeur de la concentration $c_{0\text{exp}}$ de la solution S_0 . Une simulation via l'exécution d'un programme Python donne la valeur de $u(c_{0\text{exp}})$ égale à $4 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Donnée :

Le résultat d'une mesure est en accord avec une valeur de référence si la valeur du quotient

$$\frac{|x - x_{\text{réf}}|}{u(x)}$$

est inférieure ou égale à 2, avec :

- x , la valeur expérimentale,
- $x_{\text{réf}}$, la valeur de référence,
- $u(x)$, l'incertitude-type.

Q8. Vérifier la compatibilité de la valeur de $c_{0\text{exp}}$ trouvée à l'issu du dosage à celle de la valeur de référence c_0 de la question Q2.

On calcule le quotient $z = \frac{|x - x_{\text{réf}}|}{u(x)} = \frac{|c_{0\text{exp}} - c_0|}{u(c_{0\text{exp}})}$

$$z = \frac{|3,675 - 3,67|}{4 \times 10^{-2}} = 0,1$$

Ce rapport est inférieur à 2, donc la valeur obtenue par ce dosage est compatible avec la valeur de référence.

Pour mettre en place un contrôle-qualité rapide et plus systématique, on souhaite remplacer l'usage du pH-mètre dans le dosage par l'emploi d'un simple indicateur coloré acido-basique.

| Indicateur coloré | zone de virage | pKa | forme acide | forme basique |
|-------------------|----------------|-----|-------------|---------------|
| Bleu de thymol | 1,2 à 2,8 | 1,6 | rouge | jaune |
| Rouge de phénol | 6,0 à 8,0 | 7,1 | jaune | rouge |
| Thymolphaléine | 9,3 à 10,5 | 9,9 | incolore | bleu |

Figure 2. Tableau présentant les caractéristiques de quelques indicateurs colorés acido-basiques disponibles

Q9. À partir de la figure 2, choisir l'indicateur coloré le plus pertinent pour le dosage de l'acide trichloroacétique parmi le choix proposé. Justifier la réponse.

La zone de virage de l'indicateur coloré doit contenir la valeur du pH_E à l'équivalence.

Utilisons la figure 1, pour lire graphiquement ce pH_E .

La méthode de la dérivée est difficile à exploiter.

La méthode des tangentes donne $pH_E = 6,8$.

On choisit donc le rouge de phénol.

EXERCICE III–TENEUR EN ION SALICYLATE DANS UNE CREME(4,5 points)

L'ion salicylate a pour formule chimique $C_6H_4OHCOO^-$. Il s'agit d'une espèce chimique que l'on retrouve dans certains médicaments utilisés pour traiter l'acné.

L'étiquette d'un flacon commercial de crème contenant des ions salicylate porte l'indication :

« Ion salicylate formulé à 1000 mg pour 100 g de crème ».

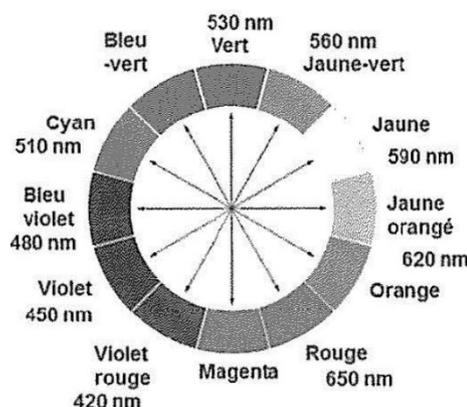
Cela correspond à un pourcentage massique $w_{ref} = 1 \%$.

Le but de cet exercice est de contrôler cette indication d'une teneur massique de 1,00 % fournie par le fabricant.

Pour simplifier, on notera HL^- l'ion salicylate dans tout l'exercice.

Données

- 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 : $M(\text{HL}^-) = 137,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Concentration standard : $c^\circ = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Cercle chromatique :



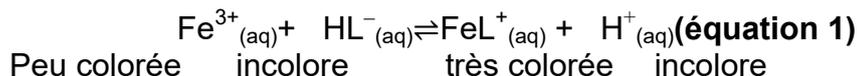
L'ion salicylate absorbe dans le domaine des ultraviolets et ne peut donc pas être détecté par un spectrophotomètre fonctionnant dans le visible. Mais lorsqu'il réagit avec des ions Fe^{3+} , l'ion salicylate HL^- forme une espèce colorée qu'il est possible de doser à l'aide du spectrophotomètre.

Dans la **partie A**, on cherche à vérifier que la réaction entre l'ion Fe^{3+} et l'ion HL^- en solution aqueuse est totale.

Dans la **partie B**, on réalise le dosage spectrophotométrique de l'espèce colorée continue.

Partie A – Étude de la réaction entre l'ion Fe^{3+} et l'ion HL^-

L'équation de cette réaction est :



On note $K = 10^{2,9}$ la constante d'équilibre de cette réaction à la température de 25°C .

On prépare une solution aqueuse S_{fer} contenant des ions Fe^{3+} en solution aqueuse de concentration $C_{\text{fer}} = 10,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} = [\text{Fe}^{3+}]$. Cette solution est de plus une solution tampon dont la valeur du pH est $\text{pH} = 3,0$.

On dispose d'une solution aqueuse « mère » S_0 de salicylate de sodium (Na^+, HL^-) de concentration $C_0 = 100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

À partir de la solution S_0 , on prépare une solution diluée S_1 de concentration $C_1 = 10,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1. Déterminer la masse m de salicylate de sodium NaHL solide qu'il a fallu peser pour préparer un volume $V_0 = 100,0 \text{ mL}$ de la solution aqueuse S_0 de concentration C_0 .
2. Identifier dans la liste ci-dessous la verrerie à utiliser pour préparer $V_1 = 50,0 \text{ mL}$ de la solution S_1 à partir de la solution mère S_0 . Justifier à l'aide d'un calcul.

Verrerie à disposition :

- fioles jaugées de $10,0 \text{ mL}$ et $50,0 \text{ mL}$
- pipettes jaugées de $2,0 \text{ mL}$; $5,0 \text{ mL}$; $10,0 \text{ mL}$ et $20,0 \text{ mL}$

Le milieu réactionnel est obtenu en mélangeant dans un bécher :

- un volume $V_{\text{fer}} = 10,0 \text{ mL}$ de la solution S_{fer} tamponnée de concentration C_{fer} ;
- un volume $V = 0,100 \text{ mL}$ de la solution diluée S_1 de concentration C_1 ;

3. Après avoir rappelé les propriétés d'une solution tampon, justifier que la valeur du pH du milieu réactionnel ne varie pas.
4. Compléter littéralement le tableau d'avancement de la réaction en **annexe à rendre avec la copie**. On note $x_{\text{éq}}$ l'avancement à l'état d'équilibre, exprimé en mol.

5. Montrer qu'à l'équilibre du système chimique, la constante d'équilibre K de cette

réaction peut se mettre sous la forme :
$$K = \frac{x_{\text{éq}} \times [\text{H}^+] \times (V + V_{\text{fer}})}{(C_{\text{fer}} \times V_{\text{fer}} - x_{\text{éq}}) \times (C_1 \times V - x_{\text{éq}})}$$

L'application numérique conduit à l'égalité suivante (qui n'est pas à démontrer) :

$$K = 10^{2,9} = \frac{x_{\text{éq}} \times 1,01 \times 10^{-5}}{(1,00 \times 10^{-6} - x_{\text{éq}}) \times (1,0 \times 10^{-4} - x_{\text{éq}})}$$

Mathématiquement, cette équation en $x_{\text{éq}}$ admet deux solutions que l'on peut écrire :

$$x_1 = 9,999 \times 10^{-7} \text{ mol} \quad \text{et} \quad x_2 = 9,999 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

6. Indiquer pourquoi il convient de ne retenir que la valeur x_1 et déduire de cette valeur que la réaction peut être considérée comme totale.

Partie B – Dosage spectrophotométrique des ions salicylate HL^-

La **partie Aa** permis de conclure que la réaction entre l'ion Fe^{3+} et l'ion HL^- peut être considérée comme totale. Pour la réaction d'**équation 1**, on a donc l'égalité :

$$n(\text{FeL}^+)_{(\text{produit})} = n(\text{HL}^-)_{(\text{réagi})}$$

L'espèce produite FeL^+ est dosée par spectrophotométrie et étalonnage.

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

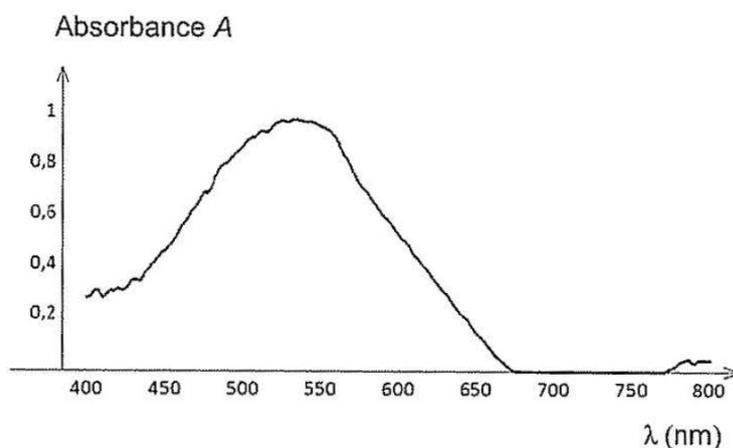


Figure 1 – Spectre d'absorption de l'espèce FeL^+

Pour tracer la courbe d'étalonnage, on a préparé cinq solutions étalons en mélangeant :

- un volume $V_{\text{fer}} = 10,0 \text{ mL}$ de solution S_{fer} ;
- un volume $V = 0,100 \text{ mL}$ d'une solution de salicylate de sodium de concentration C_i connue ;

Pour $\lambda_{\text{max}} = 535 \text{ nm}$, on a mesuré l'absorbance de chaque solution étalon, ce qui a permis de tracer le graphique en **figure 2** présentant l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration en ion HL^- .

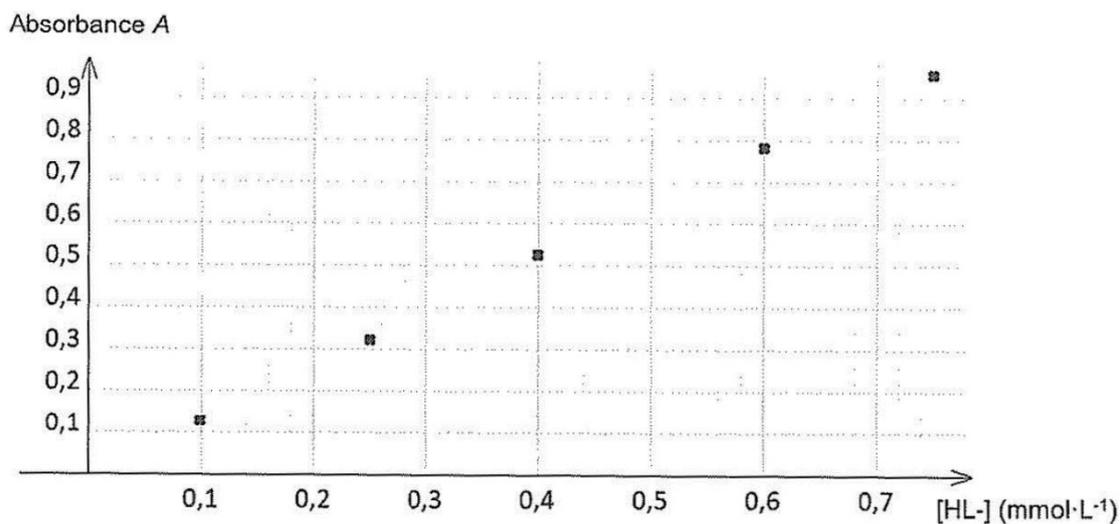


Figure 2 – Courbe d'étalonnage de l'espèce HL^-

Pour déterminer la teneur en ion salicylate HL^- dans la crème étudiée, on mesure l'absorbance d'une solution test préparée de la même manière que les solutions étalons, soit en mélangeant :

- un volume $V_{crème} = 0,100$ mL de la crème étudiée contre l'acné ;
- un volume $V_{fer} = 10,0$ mL de solution S_{fer} .

L'absorbance mesurée à $\lambda = 535$ nm de cet échantillon a pour valeur : $A_{crème} = 0,83$.

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

8. À partir de la **figure 2**, déterminer la quantité de matière en ion salicylate HL^- présente dans la crème et en déduire le pourcentage massique mesuré w_{mes} en ions salicylate dans la crème contre l'acné.

Il est possible de comparer une valeur expérimentale (w_{mes}) à la valeur de référence (w_{ref}) en utilisant le quotient $\frac{|w_{mes} - w_{ref}|}{u(w)}$, où $u(w)$ est l'incertitude-type sur le résultat expérimental.

Dans le cas présent, on considère que la valeur mesurée w_{mes} est compatible avec la valeur w_{ref} si le quotient est inférieur ou égal à 2.

On admet que, pour ce dosage, $u(w) = 0,02$ %.

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

ANNEXE A RENDRE AVEC LA COPIE

Question 4

Tableau d'avancement en quantité de matière du milieu réactionnel (réaction d'**équation 1**).

On note $x_{éq}$ l'avancement à l'état d'équilibre, en mol.

| | | | | | | | |
|------------------|--------------------------|---|----------------|---|----------------|---|--------------|
| Équation | $Fe^{3+}_{(aq)}$ | + | $HL^-_{(aq)}$ | ⇌ | $FeL^+_{(aq)}$ | + | $H^+_{(aq)}$ |
| État initial | $C_{fer} \times V_{fer}$ | | $C_1 \times V$ | | 0 | | $n(H^+)$ |
| État d'équilibre | | | | | | | constante |

Partie A – Étude de la réaction entre l'ion Fe^{3+} et l'ion HL^-

1. Déterminer la masse m de salicylate de sodium qu'il a fallu peser pour préparer un volume $V_0 = 100,0$ mL de la solution S_0 de concentration C_0 .

Dissolution du solide $\text{NaHL(s)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HL}^-(\text{aq})$

$$C_0 = \frac{n}{V_0} \text{ et } n = \frac{m}{M} \text{ donc } C_0 = \frac{m}{M \cdot V_0} \text{ ainsi } m = C_0 \cdot V_0 \cdot M.$$

$$m = 100 \times 10^{-3} \times 100,0 \times 10^{-3} \times 160,1 = 1,60 \text{ g.}$$

2. Identifier dans la liste ci-dessous la verrerie à utiliser pour préparer $V_1 = 50,0$ mL de la solution S_1 à partir de la solution mère S_0 . Justifier à l'aide d'un calcul.

On procède à une dilution, calculons le volume V_0 de solution mère à prélever.

Solution mère S_0

$$C_0 = 100 \text{ mmol.L}^{-1}$$

$$V_0 = ?$$

Solution fille S_1

$$C_1 = 10,0 \text{ mmol.L}^{-1}$$

$$V_1 = 50,0 \text{ mL}$$

Au cours d'une dilution il y a conservation de la quantité de matière de soluté $n_0 = n_1$

$$C_0 \cdot V_0 = C_1 \cdot V_1$$

$$V_0 = \frac{C_1 \cdot V_1}{C_0}$$

$$V_0 = \frac{10,0 \text{ mmol.L}^{-1} \times 50,0 \text{ mL}}{100 \text{ mmol.L}^{-1}} = 5,00 \text{ mL}$$

On utilisera une pipette jaugée de 5,0 mL pour prélever la solution mère et la dilution aura lieu dans une fiole jaugée de 50,0 mL.

3. Après avoir rappelé les propriétés d'une solution tampon, justifier que la valeur du pH du milieu réactionnel ne varie pas.

Une solution tampon est une solution dont le pH ne varie pas par ajout modéré d'acide ou de base, ou encore par dilution.

L'ajout de $V = 0,100$ mL dans $V_{\text{fer}} = 10,0$ mL ne modifie quasiment pas le volume donc l'effet de dilution est totalement négligeable et n'entraîne aucune variation du pH.

4. Compléter littéralement le tableau d'avancement de la réaction en annexe à rendre avec la copie. On note x_{eq} l'avancement à l'état d'équilibre, exprimé en mol.

| | | | | | | | |
|----------------|--|---|--------------------------------|----------------------|---------------------------|---|------------------------------|
| Équation | $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ | + | $\text{HL}^-(\text{aq})$ | \rightleftharpoons | $\text{FeL}^+(\text{aq})$ | + | $\text{H}^+(\text{aq})$ |
| État initial | $C_{\text{fer}} \times V_{\text{fer}}$ | | $C_1 \times V$ | | 0 | | $n(\text{H}^+)$ constante |
| État équilibre | $C_{\text{fer}} \times V_{\text{fer}} - x_{\text{eq}}$ | | $C_1 \times V - x_{\text{eq}}$ | | x_{eq} | | |

5. Montrer qu'à l'équilibre du système chimique, la constante d'équilibre K de cette

réaction peut se mettre sous la forme : $K = \frac{x_{eq} \times [H^+] \times (V + V_{fer})}{(C_{fer} \times V_{fer} - x_{eq}) \times (C_1 \times V - x_{eq})}$.

$$K = \frac{\frac{[FeL^+]}{c^0} \times \frac{[H^+]}{c^0}}{\frac{[Fe^{3+}]}{c^0} \times \frac{[HL^-]}{c^0}} = \frac{[FeL^+] \times [H^+]}{[Fe^{3+}] \times [HL^-]} = \frac{\frac{x_{eq}}{(V + V_{fer})} \times [H^+]}{\frac{C_{fer} \times V_{fer} - x_{eq}}{(V + V_{fer})} \times \frac{C_1 \times V - x_{eq}}{(V + V_{fer})}}$$

$$K = \frac{x_{eq} \times [H^+] \times (V + V_{fer})}{(C_{fer} \times V_{fer} - x_{eq}) \times (C_1 \times V - x_{eq})}$$

...

Mathématiquement, cette équation en x_{eq} admet deux solutions que l'on peut écrire : $x_1 = 9,999 \times 10^{-7}$ mol et $x_2 = 9,999 \times 10^{-5}$ mol.

6. Indiquer pourquoi il convient de ne retenir que la valeur de x_1 et déduire de cette valeur que la réaction peut être considérée comme totale.

$$n_{fer \text{ initiale}} = C_{fer} \times V_{fer}$$

$$n_{fer \text{ initiale}} = 10,0 \times 10^{-3} \times 10,0 \times 10^{-3} = 1,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{HL^- \text{ initiale}} = C_1 \times V$$

$$n_{HL^- \text{ initiale}} = 10,0 \times 10^{-3} \times 0,100 \times 10^{-3} = 1,00 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

Si l'on retenait $x_{eq} = x_2$ alors $n_{HL^- \text{ initiale}} - x_{eq} < 0$ ce qui est impossible car il n'est pas possible de consommer plus de HL^- que sa quantité initiale.

Avec $x_{eq} = x_1$ alors dans l'état final d'équilibre on aura

$$n_{fer} = C_{fer} \times V_{fer} - x_1$$

$$n_{fer} = 1,00 \times 10^{-4} - 9,999 \times 10^{-7} = 9,90 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

et

$$n_{HL^-} = C_1 \times V - x_1$$

$n_{HL^-} = 1,00 \times 10^{-6} - 9,999 \times 10^{-7} = 1,00 \times 10^{-10}$ mol Cette valeur très très faible montre que HL^- a été totalement consommé et donc la réaction peut être considérée comme totale.

On peut aussi calculer le taux d'avancement $\tau = \frac{x_{eq}}{x_{max}}$.

Le réactif limitant est HL^- donc $x_{max} = n_{HL^- \text{ initiale}}$.

$$\tau = \frac{9,999 \times 10^{-7}}{1,00 \times 10^{-6}} = 0,999 = 99,9 \% \text{ très proche de } 100\%$$

Partie B – Dosage spectrophotométrique des ions salicylate HL⁻

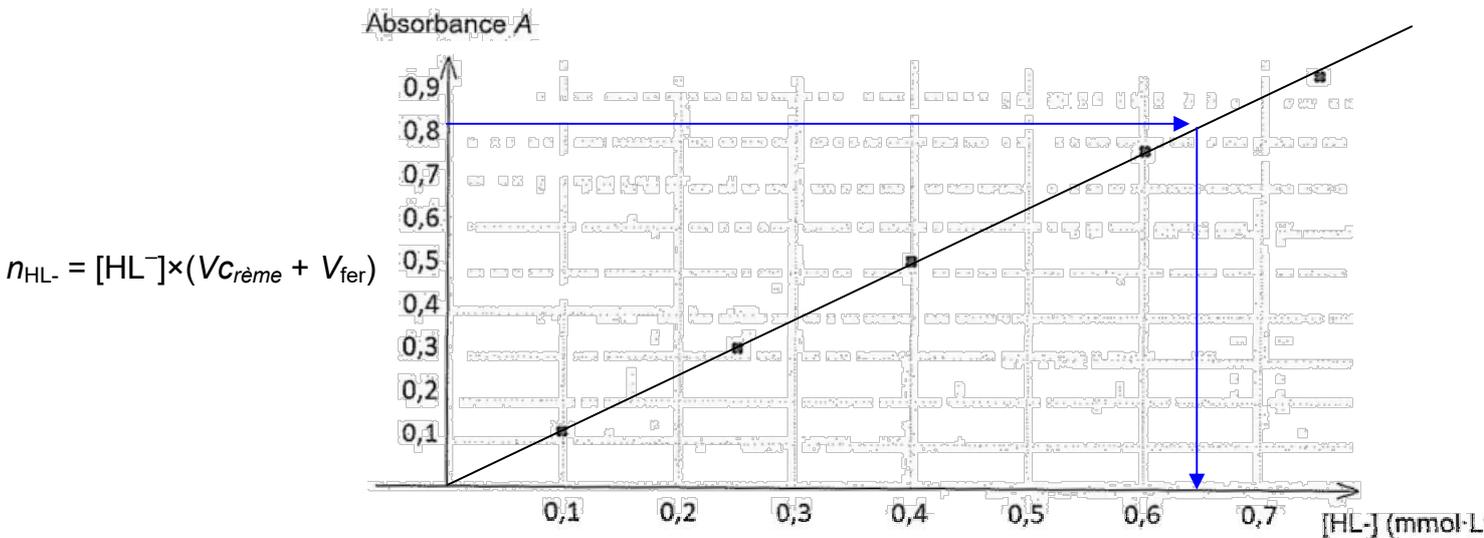
7. Indiquer la couleur de l'espèce chimique FeL⁺ à partir de son spectre d'absorption (figure 1).

FeL⁺ absorbe fortement la lumière verte de longueur d'onde λ = 535 nm, la solution apparaît magenta couleur complémentaire, diamétralement opposée sur le cercle chromatique.

8. À partir de la figure 2, déterminer la quantité de matière en ions salicylate HL⁻ présente dans la crème et en déduire le pourcentage massique mesuré w_{mes} en ions salicylate dans la crème contre l'acné.

On utilise la loi de Beer-Lambert qui indique que l'absorbance est proportionnelle à la concentration de l'espèce colorée.

On trace la droite moyenne passant par l'origine et au plus près de tous les points expérimentaux. On lit l'abscisse du point d'ordonnée A = 0,83 : [HL⁻] = 0,65 mmol.L⁻¹.



$$m_{HL^-} = [HL^-] \times (V_{crème} + V_{fer}) \times M(HL^-)$$

$$m_{HL^-} = 0,65 \times 10^{-3} \times (10,1 \times 10^{-3}) \times 137,1 = 9,0 \times 10^{-4} \text{ g} = 0,90 \text{ mg dans } V_{crème} = 0,100 \text{ mL}$$

$$w = \frac{m_{HL^-}}{m_{crème}} = \frac{m_{HL^-}}{\rho_{crème} \cdot V_{crème}}$$

$$w_{mes} = \frac{9,0 \times 10^{-4}}{860 \text{ g.L}^{-1} \times 0,100 \times 10^{-3} \text{ L}} = 1,0 \times 10^{-2} = 1,0 \%$$

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

$$z = \frac{|w_{mes} - w_{ref}|}{u(w)}$$

$$z = \frac{|1,0\% - 1,00\%|}{0,02\%} = 0 < 2 \text{ la valeur mesurée est compatible avec la valeur de référence.}$$

CHAPITRE 04 ET CHAPITRE 07 ET CHAPITRE 02 2022Centres étrangers
EXERCICE 1FERMENTATION DE LA PATE A PIZZA NAPOLITAINE(10 points)



La « Pizza Napoletana » se présente comme un aliment déformé arrondi cuit au four, au diamètre variable qui ne doit pas dépasser 35 cm, au bord surélevé et dont la partie centrale est garnie. La partie centrale a une épaisseur de 0,4 cm, avec une tolérance admise de $\pm 10 \%$, et le bord de 1 à 2 cm. La pizza dans son ensemble est tendre, élastique, facilement pliable en quatre.

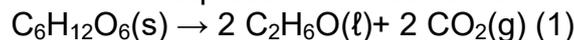
D'après Journal Officiel de l'Union européenne 14.2.2008

Pour réussir une bonne pizza napolitaine, le repos de la pâte s'avère crucial.

Lors de ce repos, la pâte gonfle : elle « s'aère » et les arômes se développent.

Les ingrédients de base d'une pâte à pizza napolitaine sont la farine, l'eau, le sel et la levure de boulanger. Cette dernière est composée de plusieurs souches de *Saccharomyces cerevisiae*, un champignon unicellulaire. Utilisée dans la fabrication de la pâte, la levure permet la dégradation de différents sucres présents (saccharose, glucose et maltose notamment) non seulement en dioxyde de carbone mais aussi en de nombreux composés aromatiques (dont des aldéhydes) responsables du goût de la pâte.

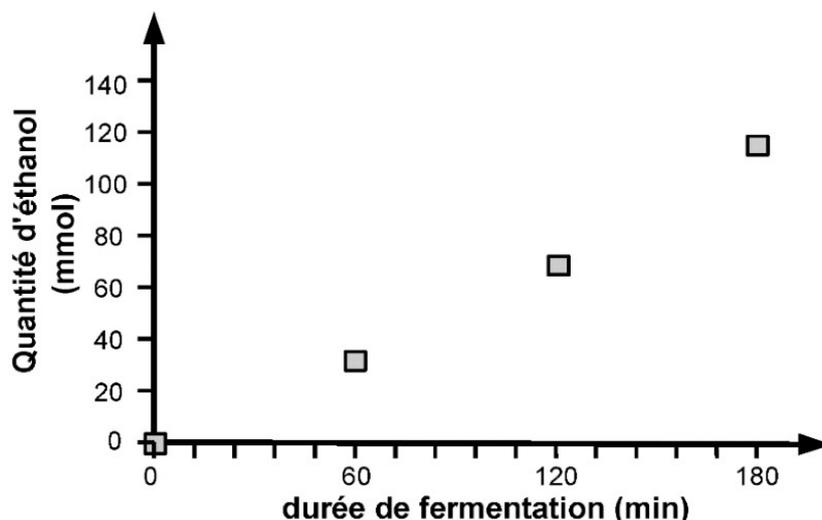
L'une des transformations chimiques responsables du gonflement de la pâte est la fermentation éthanolique, qui produit de l'éthanol et du dioxyde de carbone à partir de glucose ; elle est modélisée par la réaction dont l'équation est la suivante :

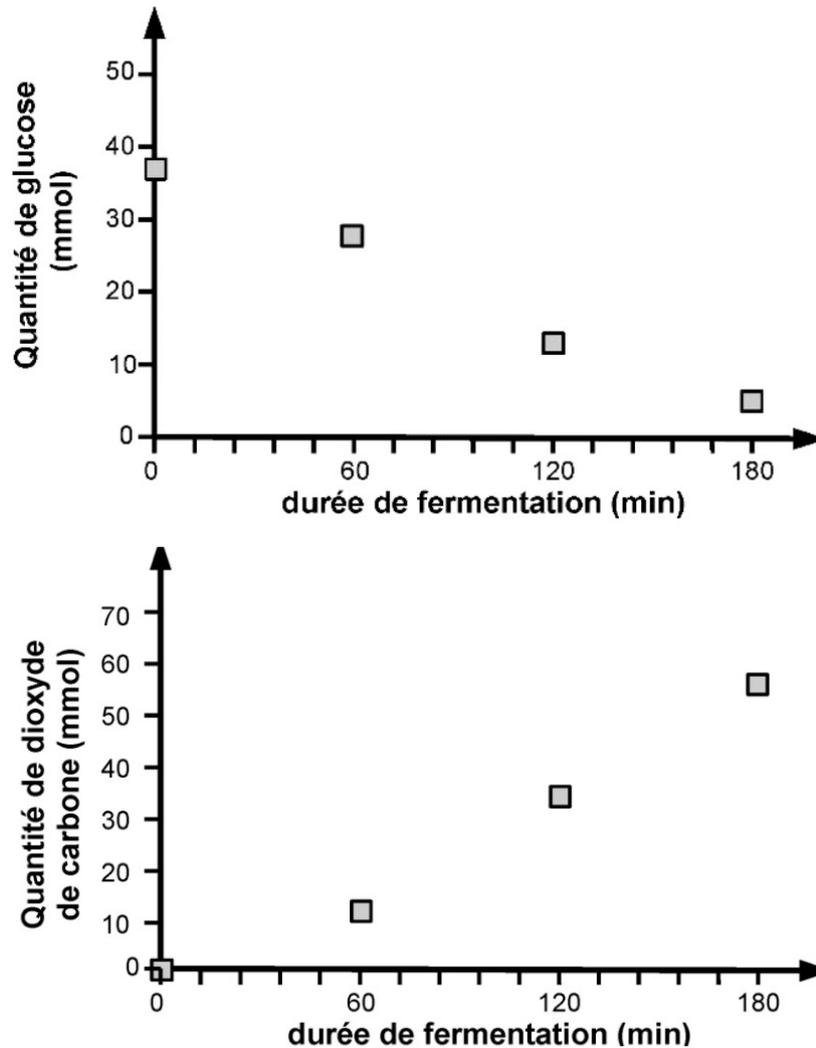


D'après H.-D. Belitz, W. Grosch, P. Schierberle, Food Chemistry 4 th ed., Springer

1. Gonflement de la pâte et production de dioxyde de carbone

Les évolutions temporelles des quantités d'éthanol, de glucose et de dioxyde de carbone, lors d'un essai de fermentation à partir de 100 g de farine, sont représentées graphiquement par les trois courbes ci-dessous.

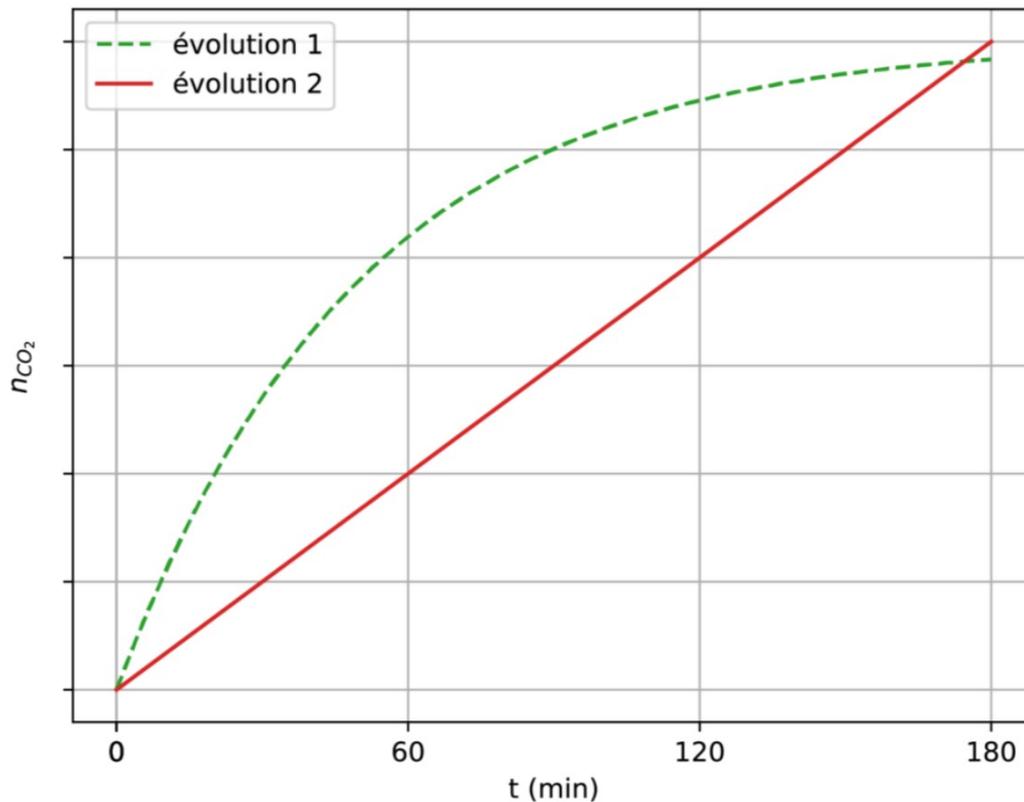




D'après Mapping of Saccharomyces cerevisiae metabolites in fermenting wheat straight-dough reveals succinic acid as pH-determining factor, Jayaram and coll., Food Chemistry 136 (2013) 301-308

- 1.1. Vérifier qualitativement la cohérence des évolutions temporelles présentées avec la modélisation de la fermentation proposée.
- 1.2. La hauteur de la pâte augmente au cours du temps. Identifier l'espèce chimique qui en est responsable.
- 1.3. On admet pour simplifier que la réaction est étudiée dans un milieu réactionnel de volume constant $V = 1$ L. Déterminer la valeur de la vitesse volumique moyenne d'apparition de l'éthanol sur une durée de 3 h. Déterminer également la vitesse volumique moyenne de disparition du glucose pour une même durée.
- 1.4. Effectuer le rapport entre ces deux valeurs de vitesse et indiquer si ce rapport est cohérent ou non avec la modélisation de la fermentation proposée.
- 1.5. La vitesse de disparition du glucose est-elle plus élevée ou plus faible que celle attendue ?
Proposer une explication à cette observation expérimentale en relation avec la composition de la pâte.
- 1.6. Modélisation de la vitesse de la réaction

- 1.6.1.** Parmi les deux modèles d'évolution temporelle de la quantité de dioxyde de carbone représentés ci-après, indiquer celui qui modélise le mieux les résultats expérimentaux.



- 1.6.2.** Dans le cadre du modèle choisi, préciser, en justifiant la réponse, si la vitesse d'apparition du dioxyde de carbone a une valeur constante ou non pendant la durée de l'expérience.
- 1.6.3.** À l'aide de la définition d'une loi de vitesse d'ordre 1, expliquer qualitativement comment varie au cours du temps la vitesse d'apparition d'une espèce chimique qui suit une loi de vitesse d'ordre 1.
- 1.6.4.** En raisonnant sur le coefficient directeur des tangentes aux courbes, expliquer, parmi les évolutions présentées à la question 1.6.1, laquelle peut modéliser une loi de vitesse d'ordre 1.
- 1.6.5.** En déduire si la réaction de production de dioxyde de carbone dans la pâte suit une loi de vitesse d'ordre 1.

2. Acidification de la pâte et production de dioxyde de carbone

Lors de la fermentation, des mesures du pH de la pâte ont montré une acidification, le pH évoluant d'une valeur de 6,0 à environ 4,8.

Dans un premier temps, on peut supposer que l'acidification de la pâte est uniquement liée à la production de dioxyde de carbone. En effet, la forme solvatée du dioxyde de carbone, également appelée acide carbonique et notée $(CO_2, H_2O)(aq)$, est l'acide du couple acide-base $(CO_2, H_2O)(aq) / HCO_3^-(aq)$ dont le pK_A a pour valeur 6,37.

L'équation de la réaction modélisant la transformation chimique entre le dioxyde de carbone solvaté et l'eau peut s'écrire :



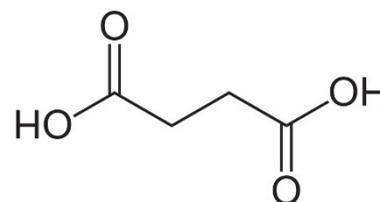
- 2.1. Donner l'expression reliant le pH d'une solution et la concentration en ions oxonium $[H_3O^+]$, puis indiquer qualitativement pourquoi la production de dioxyde de carbone au sein de la pâte peut être responsable de la baisse du pH observée.
- 2.2. Donner, à l'équilibre, la relation entre le quotient de réaction et la constante d'équilibre. Écrire l'expression de la constante d'équilibre en fonction des concentrations à l'équilibre des différentes espèces chimiques.

Pour évaluer l'influence de l'acide carbonique sur la diminution du pH , on réalise une solution de volume $V = 50 \text{ mL}$, de concentration $c = 7,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en dioxyde de carbone solvaté apporté qui correspond à la concentration en dioxyde de carbone dans la pâte en fin de levée. La mesure du pH de cette solution donne une valeur de $pH = 5,8$.

- 2.3. Justifier l'égalité des concentrations en H_3O^+ et en HCO_3^- à l'équilibre chimique.
- 2.4. À l'aide de l'expression de la constante d'équilibre en fonction des concentrations à l'équilibre, déterminer la valeur de la concentration en dioxyde de carbone solvaté à l'équilibre.
Commenter.

3. Rôle de l'acide succinique produit lors de la fermentation de la pâte

Pour expliquer la baisse de pH observée, on envisage l'effet des autres acides produits lors de la fermentation, notamment l'acide succinique, dont la formule topologique est donnée ci-contre.



Données concernant l'acide succinique :

- l'acide succinique est un diacide ;
- $pK_{A1} = pK_A(C_4H_6O_4(aq) / C_4H_5O_4^-(aq)) = 4,19$;
- $pK_{A2} = pK_A(C_4H_5O_4^-(aq) / C_4H_4O_4^{2-}(aq)) = 5,63$;
- l'acide succinique est un solide blanc ;
- formule brute : $C_4H_6O_4$;
- masse molaire moléculaire : $M = 118,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Données en spectroscopie IR

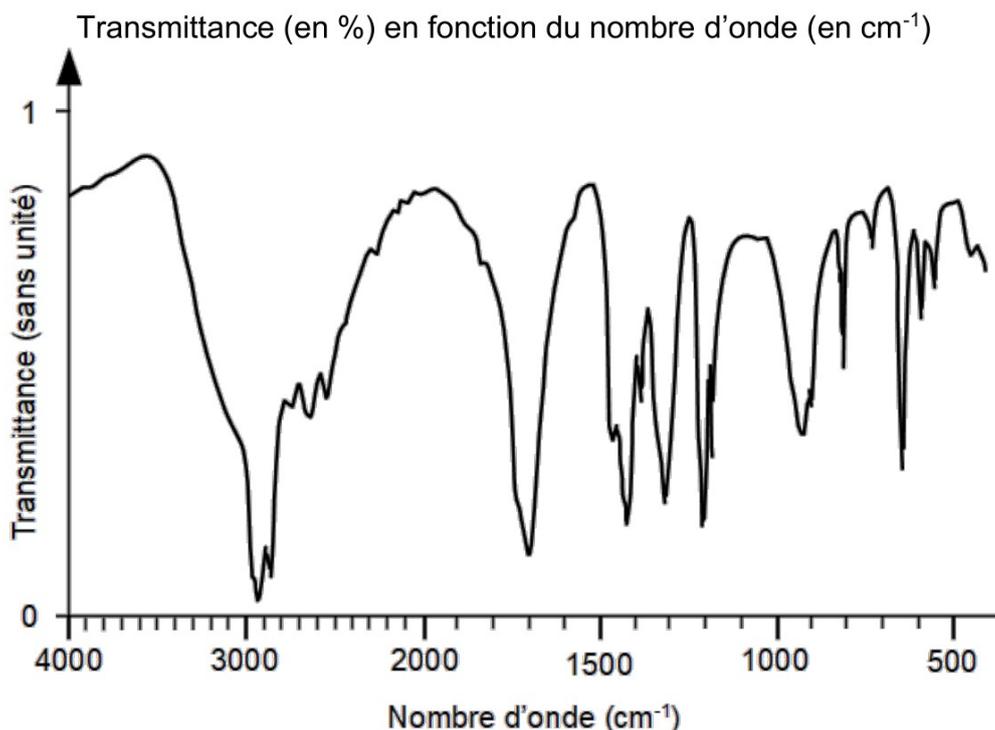
| Type de liaison | Nombre d'onde de la bande caractéristique (en cm^{-1}) | Intensité et largeur de la bande |
|------------------------|--|----------------------------------|
| O-H alcool | 3200 – 3400 | Forte, large |
| O-H acide carboxylique | 2500 – 3200 | Forte à moyenne, large |
| C=O ester | 1735 – 1750 | Forte |
| C=O acide | 1700 – 1725 | Forte |
| C=C | 1620 – 1690 | Moyenne, fine |

3.1. Représenter la formule semi-développée de l'acide succinique. Justifier le fait que cet acide soit qualifié de « diacide ».

3.2. Choisir et justifier quel est le nom de l'acide succinique en nomenclature officielle, parmi les 4 propositions suivantes :

| ① | ② | ③ | ④ |
|--------------------|------------------|---------------------|---------------------|
| éthanoate d'éthyle | Acide hexanoïque | Acide butanedioïque | Acide éthanedioïque |

3.3. Montrer que le spectre infrarouge présenté ci-après est cohérent et peut être attribué à l'acide succinique.



3.4. Établir le diagramme de prédominance des différentes espèces acide-base issues de l'acide succinique qui peuvent éventuellement être présentes dans la pâte.

3.5. Une de ces espèces peut être qualifiée d'amphotère. Identifier cette espèce et justifier ce choix.

Pour montrer l'influence de l'acide succinique sur la baisse de pH , on envisage de réaliser 50 mL d'une solution de concentration $0,031 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en acide succinique apporté (concentration à la fin de la levée de la pâte) et de mesurer son pH . La valeur du pH mesuré vaut 5,0.

3.6. Déterminer la valeur de la masse d'acide succinique à prélever pour préparer par dissolution 50,0 mL d'une solution de concentration $0,031 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

3.7. Écrire le protocole succinct permettant de réaliser cette solution en précisant le matériel nécessaire et les différentes étapes.

3.8. Expliquer pourquoi l'hypothèse d'un lien entre acidification de la pâte et production d'acide succinique semble plausible.

EXERCICE 1. FERMENTATION DE LA PÂTE À PIZZA NAPOLITAINE (10 pts, 1h45 minutes)
1. Gonflement de la pâte et production de dioxyde de carbone
1.1. Vérifier qualitativement la cohérence des évolutions temporelles présentées avec la modélisation de la fermentation proposée.

D'après l'équation (1) $C_6H_{12}O_6(s) \rightarrow 2 C_2H_6O(l) + 2 CO_2(g)$, on voit que l'éthanol et le dioxyde de carbone sont des produits de la transformation. Il est cohérent de voir leur quantité augmenter au cours de la transformation.

De plus le glucose est un réactif qui est consommé et il est normal de voir sa quantité diminuer au cours du temps.

Remarque : qualitativement signifie que l'on ne fait pas de calculs.

1.2. La hauteur de la pâte augmente au cours du temps. Identifier l'espèce chimique qui en est responsable.

Le dioxyde de carbone étant sous forme gazeuse, il est responsable de l'augmentation de la hauteur de la pâte.

1.3. On admet pour simplifier que la réaction est étudiée dans un milieu réactionnel de volume constant $V = 1$ L. Déterminer la valeur de la vitesse volumique moyenne d'apparition de l'éthanol sur une durée de 3 h. Déterminer également la vitesse volumique moyenne de disparition du glucose pour une même durée.

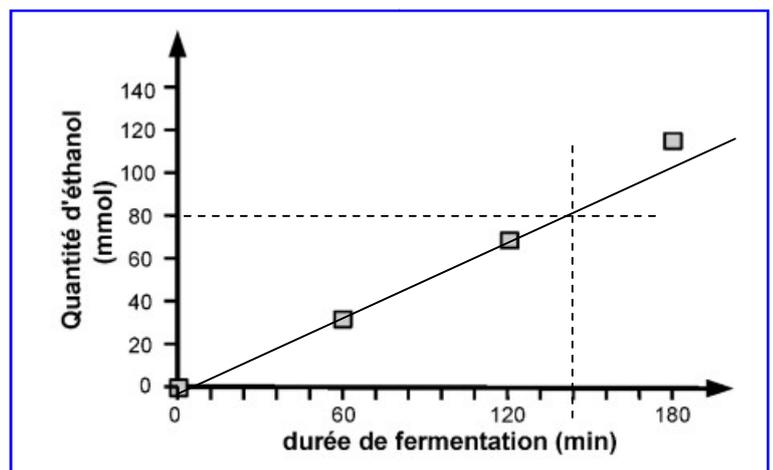
Vitesse volumique moyenne d'apparition de l'éthanol : $v_{app}(C_2H_6O) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_{(C_2H_6O)}}{dt}$

La courbe d'évolution de la quantité de matière d'éthanol est une droite passant par l'origine. Elle peut être modélisée par une fonction linéaire $n_{(C_2H_6O)} = k \cdot t$ où k est égal au coefficient directeur de la droite.

$$k = \frac{84 \text{ mmol}}{140 \text{ min}} = 0,60 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$v_{app}(C_2H_6O) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_{(C_2H_6O)}}{dt} = \frac{1}{V} \cdot k$$

$$v_{app}(C_2H_6O) = 0,60 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$$



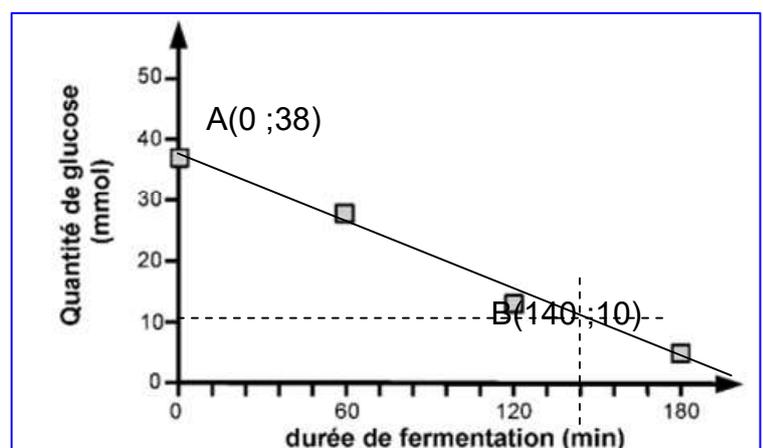
Vitesse volumique moyenne de disparition du glucose :

$$n_{(C_6H_{12}O_6)} = k' \cdot t + b$$

$$v_{disp}(C_6H_{12}O_6) = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_{(C_6H_{12}O_6)}}{dt}$$

$$v_{disp}(C_6H_{12}O_6) = -\frac{1}{V} \cdot k'$$

On détermine k' le coefficient directeur de la droite moyenne.



$$k' = \frac{10 - 38}{140 - 0} = -0,20 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$v_{\text{disp}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 0,20 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$$

1.4. Effectuer le rapport entre ces deux valeurs de vitesse et indiquer si ce rapport est cohérent ou non avec la modélisation de la fermentation proposée.

$$\frac{v_{\text{app}}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})}{v_{\text{disp}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)} = \frac{0,60}{0,20} = 3,0, \text{ ou encore } v_{\text{app}}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = 3,0 \times v_{\text{disp}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$$

Or d'après l'équation modélisant la transformation, on a $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) \rightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_6\text{O}(\text{l}) + 2 \text{CO}_2(\text{g})$. On s'attendait à ce que la vitesse d'apparition de l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ soit deux fois plus grande que celle de disparition du glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Il y a une incohérence.

1.5. La vitesse de disparition du glucose est-elle plus élevée ou plus faible que celle attendue ? Proposer une explication à cette observation expérimentale en relation avec la composition de la pâte.

Comme $v_{\text{app}}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = 3,0 \times v_{\text{disp}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$ alors $v_{\text{disp}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{1}{3,0} \times v_{\text{app}}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$ et on

$$\text{s'attendait à } v_{\text{disp}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{1}{2} \times v_{\text{app}}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$$

La vitesse de disparition du glucose est plus faible que prévue à moins que ce soit la vitesse de formation de l'éthanol qui soit plus forte que prévue.

En 180 min, il apparaît environ 120 mmol d'éthanol et il disparaît environ 30 mmol de glucose. La composition de la pâte indique la présence de levure capables de dégrader différents sucres.

Ainsi on peut penser que la formation d'éthanol n'est pas uniquement due à la consommation du glucose, mais elle est aussi due à la consommation d'autres sucres.

1.6. Modélisation de la vitesse de la réaction

1.6.1. Parmi les deux modèles d'évolution temporelle de la quantité de dioxyde de carbone représentés ci-après, indiquer celui qui modélise le mieux les résultats expérimentaux.

La courbe d'évolution 2 qui présente une droite passant par l'origine est en accord avec les observations expérimentales.

1.6.2. Dans le cadre du modèle choisi, préciser, en justifiant la réponse, si la vitesse d'apparition du dioxyde de carbone a une valeur constante ou non pendant la durée de l'expérience.

La quantité de dioxyde de carbone en fonction du temps peut être modélisée par une fonction linéaire $n_{(\text{CO}_2)} = k \cdot t$ où k est égal au coefficient directeur de la droite.

$$v_{\text{app}}(\text{CO}_2) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_{(\text{CO}_2)}}{dt} = \frac{1}{V} \cdot k = \text{Cte} \text{ ainsi la vitesse d'apparition du } \text{CO}_2 \text{ est constante.}$$

1.6.3. À l'aide de la définition d'une loi de vitesse d'ordre 1, expliquer qualitativement comment varie au cours du temps la vitesse d'apparition d'une espèce chimique qui suit une loi de vitesse d'ordre 1.

Pour une loi de vitesse d'ordre 1, la vitesse volumique de réaction est proportionnelle à la concentration en réactif.

Donc en début de transformation la vitesse est élevée, puis elle diminue et en fin de réaction elle tend vers zéro. Elle n'est donc pas constante.

1.6.4. En raisonnant sur le coefficient directeur des tangentes aux courbes, expliquer, parmi les évolutions présentées à la question 1.6.1, laquelle peut modéliser une loi de vitesse d'ordre 1.

La courbe d'évolution 2 montre que la vitesse est constante, elle ne peut pas convenir au modèle de loi de vitesse d'ordre 1.

La courbe d'évolution 1 convient car la valeur du coefficient directeur de la tangente à la courbe diminue au cours du temps.

1.6.5. En déduire si la réaction de production de dioxyde de carbone dans la pâte suit une loi de vitesse d'ordre 1.

La quantité de dioxyde de carbone en fonction du temps étant modélisée par une fonction linéaire, elle montre que la vitesse est constante, ce qui n'est pas en accord avec une loi de vitesse d'ordre 1.

2. Acidification de la pâte et production de dioxyde de carbone

2.1. Donner l'expression reliant le pH d'une solution et la concentration en ions oxonium $[H_3O^+]$, puis indiquer qualitativement pourquoi la production de dioxyde de carbone au sein de la pâte peut être responsable de la baisse du pH observée.

$$pH = -\log \frac{[H_3O^+]}{c^0} \text{ avec } c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ concentration standard.}$$

L'équation (2) montre que le dioxyde de carbone formé peut réagir avec l'eau et conduire à la formation d'ions oxonium ainsi $[H_3O^+]$ augmente ce qui fait alors baisser le pH.

2.2. Donner, à l'équilibre, la relation entre le quotient de réaction et la constante d'équilibre. Écrire l'expression de la constante d'équilibre en fonction des concentrations à l'équilibre des différentes espèces chimiques.

$$Q_{r, \text{éq}} = K_A = \frac{\frac{[H_3O^+(aq)]_{\text{éq}}}{c^0} \cdot \frac{[HCO_3^-(aq)]_{\text{éq}}}{c^0}}{\frac{[CO_2, H_2O(aq)]_{\text{éq}}}{c^0}} = \frac{[H_3O^+(aq)]_{\text{éq}} \cdot [HCO_3^-(aq)]_{\text{éq}}}{[CO_2, H_2O(aq)]_{\text{éq}} \cdot c^0}$$

2.3. Justifier l'égalité des concentrations en H_3O^+ et en HCO_3^- à l'équilibre chimique.

Ces deux produits ont le même coefficient stœchiométrique ainsi leurs concentrations sont égales.

2.4. À l'aide de l'expression de la constante d'équilibre en fonction des concentrations à l'équilibre, déterminer la valeur de la concentration en dioxyde de carbone solvato à l'équilibre. Commenter.

$$K_A = \frac{[H_3O^+(aq)]_{\text{éq}} \cdot [HCO_3^-(aq)]_{\text{éq}}}{[CO_2, H_2O(aq)]_{\text{éq}} \cdot c^0} = \frac{10^{-pH} \cdot 10^{-pH}}{[CO_2, H_2O(aq)]_{\text{éq}} \cdot c^0} = \frac{10^{-2pH}}{[CO_2, H_2O(aq)]_{\text{éq}} \cdot c^0}$$

$$[CO_2, H_2O(aq)]_{\text{éq}} = \frac{10^{-2pH}}{K_A \cdot c^0} = \frac{10^{-2pH}}{10^{-pK_A} \cdot c^0} = \frac{10^{-2pH + pK_A}}{c^0}$$

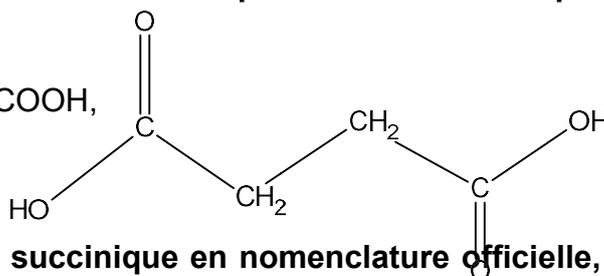
$$[CO_2, H_2O(aq)]_{\text{éq}} = \frac{10^{-2 \times 5,8 + 6,37}}{1} = 10^{-5,23} = 5,89 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

Initialement cette concentration était $c = 7,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, elle a logiquement diminué.

3. Rôle de l'acide succinique produit lors de la fermentation de la pâte

3.1. Représenter la formule semi-développée de l'acide succinique. Justifier le fait que cet acide soit qualifié de « diacide ».

L'acide succinique possède deux groupes carboxyle COOH, chaque groupe COOH peut libérer un ion H⁺ ce qui explique qu'il s'agit bien d'un diacide.



3.2. Choisir et justifier quel est le nom de l'acide succinique en nomenclature officielle, parmi les 4 propositions.

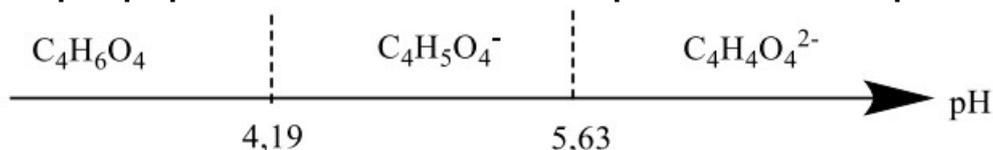
La chaîne carbonée possède 4 atomes de carbone donc « butane » et deux groupes carboxyle donc « dioïque ». La proposition 3 convient.

3.3. Montrer que le spectre infrarouge présenté ci-après est cohérent et peut être attribué à l'acide succinique.

Le spectre contient une bande forte entre 1700-1725 cm⁻¹ qui correspond à la liaison C=O acide de ses groupes carboxyles.

Et on trouve également une bande forte et large entre 2500-3200 cm⁻¹ qui correspond à la liaison O-H des groupes carboxyles.

3.4. Établir le diagramme de prédominance des différentes espèces acide-base issues de l'acide succinique qui peuvent éventuellement être présentes dans la pâte.



Pour montrer l'influence de l'acide succinique sur la baisse de pH, on envisage de réaliser 50 mL d'une solution de concentration 0,031 mol.L⁻¹ en acide succinique apporté (concentration à la fin de la levée de la pâte) et de mesurer son pH. La valeur du pH mesuré vaut 5,0.

3.6. Déterminer la valeur de la masse d'acide succinique à prélever pour préparer par dissolution 50,0 mL d'une solution de concentration 0,031 mol.L⁻¹.

$$c = \frac{n}{V} \text{ donc } n = c.V \text{ et } m = n.M \text{ donc } m = c.V.M$$

$$m = 0,031 \times 50,0 \times 10^{-3} \times 118,0 = 0,18 \text{ g}$$

3.7. Écrire le protocole succinct permettant de réaliser cette solution en précisant le matériel nécessaire et les différentes étapes.

Il faut réaliser cette solution par dissolution.

Sur une balance on place une capsule de pesée. On effectue la tare.

À l'aide d'une spatule, on verse 0,18 g de solide dans la capsule.

On transvase le solide dans une fiole jaugée de 50,0 mL.

On rince la capsule, en versant l'eau de rinçage dans la fiole.

On bouche, on agite. On ajuste le niveau d'eau distillée au trait de jauge. On agite à nouveau.

3.8. Expliquer pourquoi l'hypothèse d'un lien entre acidification de la pâte et production d'acide succinique semble plausible.

L'acide succinique a permis de baisser le pH à la valeur de 5,0, or cette valeur est proche de celle annoncée de 4,8.

L'acide carbonique n'avait permis que d'atteindre la valeur de 5,8 trop éloignée de 4,8.

Exercice II : Synthèse de l'acétate d'éthyle (5 points)

L'acétate d'éthyle est un liquide utilisé comme solvant pour les vernis à ongles et certaines colles, en raison de sa faible nocivité et de sa volatilité importante, il est aussi utilisé dans l'industrie agroalimentaire dans certains arômes fruités.

La synthèse de l'acétate d'éthyle est facilement réalisable au laboratoire. Un exemple de protocole expérimental est décrit ci-dessous :

Étape 1. Dans un ballon de 100 mL, introduire un mélange équimolaire de 0,10 mol d'acide acétique et 0,10 mol d'éthanol. Y ajouter 0,5 mL d'acide sulfurique concentré ($\text{H}_2\text{SO}_{4(\ell)}$) et quelques grains de pierre ponce. Porter le mélange à ébullition dans un dispositif de chauffage à reflux pendant 30 minutes.

Étape 2. Laisser refroidir le mélange réactionnel à l'air ambiant puis dans un bain d'eau froide. Verser le contenu du ballon dans une ampoule à décanter contenant environ 50 mL d'eau salée. Agiter prudemment quelques instants en dégazant régulièrement, puis éliminer la phase aqueuse.

Étape 3. Ajouter alors à la phase organique 60 mL d'une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$) de concentration molaire 1 mol.L^{-1} . Laisser dégazer et décanter puis éliminer la phase aqueuse. Recueillir la phase organique dans un bécher. Sécher cette phase avec du chlorure de calcium anhydre puis filtrer. Recueillir le filtrat dans un erlenmeyer propre et sec.

Une synthèse réalisée au laboratoire en suivant ce protocole a permis d'obtenir un volume de filtrat égal à 5,9 mL.

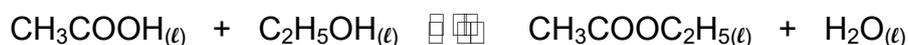
Données

Couple acide/base: $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_{2(\text{aq})} / \text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$

| | Acide acétique | Éthanol | Acétate d'éthyle |
|---|----------------|-------------|--|
| Masse molaire (g.mol^{-1}) | 60,0 | 46,1 | 88,1 |
| Masse volumique (g.mL^{-1}) | 1,05 | 0,789 | 0,925 |
| Température d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$) | 118 | 78,4 | 77,1 |
| Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$) | 16,6 | - 117 | - 83,6 |
| Solubilité dans l'eau | Très grande | Très grande | 87 g.L^{-1} à 20°C |
| Solubilité dans l'eau salée | Très grande | Très grande | Presque nulle |

1. Réaction de synthèse

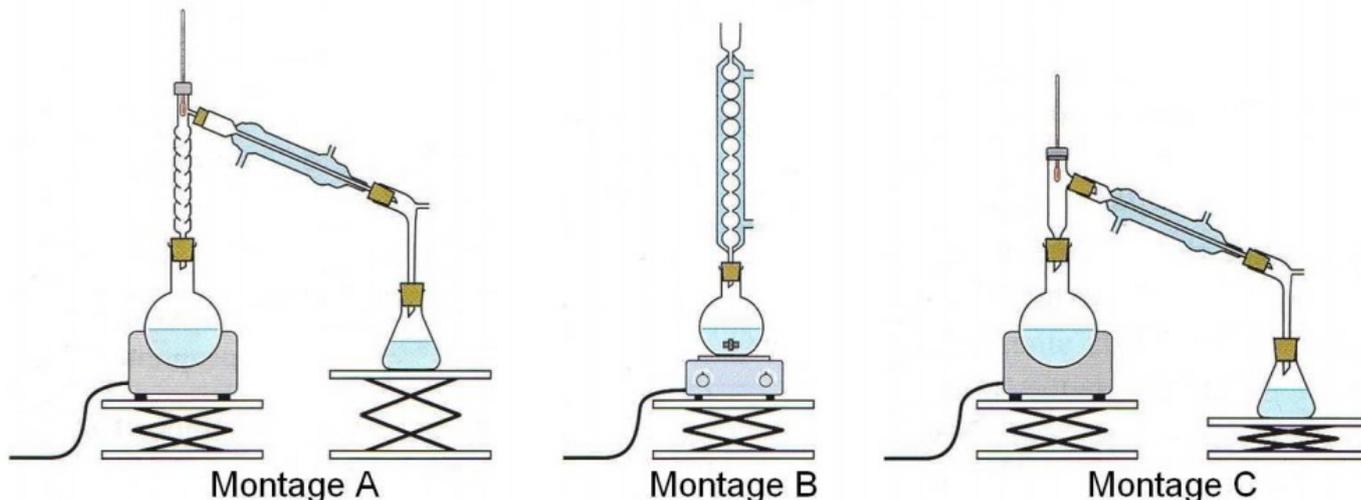
La synthèse de l'acétate d'éthyle est modélisée par la réaction d'équation :



- 1.1. Identifier, en justifiant votre réponse, les fonctions chimiques des molécules organiques intervenant dans la réaction de synthèse.
- 1.2. Quel est le nom de l'acétate d'éthyle en nomenclature officielle ?

2. Protocole expérimental

- 2.1. Parmi les montages suivants, justifier celui qu'il convient de choisir pour l'étape 1. Pourquoi les deux autres montages ne conviennent-ils pas ?



- 2.2. Proposer un titre pour nommer chacune des trois étapes du protocole.
- 2.3. Justifier, en argumentant avec une équation de réaction si cela est nécessaire, le choix dans ce protocole des conditions opératoires suivantes :
 - ajout d'acide sulfurique concentré,
 - chauffage à reflux,
 - mélange avec de l'eau salée,
 - ajout d'une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium.

3. Rendement

- 3.1. Déterminer la valeur du rendement de la synthèse en expliquant la méthode mise en œuvre.
- 3.2. Est-il exact de dire que ce rendement est égal à la proportion d'éthanol consommé au cours de la transformation ? Commenter.

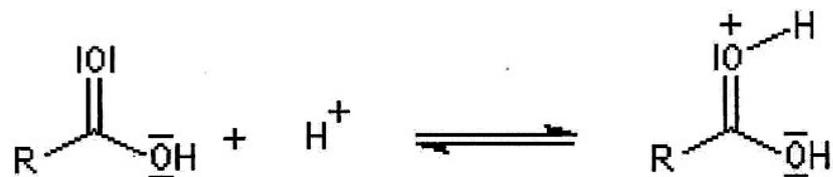
4. Mécanisme réactionnel

Le mécanisme réactionnel modélisant la réaction de synthèse de l'acétate d'éthyle à partir de l'acide acétique et l'éthanol comporte cinq étapes représentées sur l'annexe située **en annexe à rendre avec la copie**.

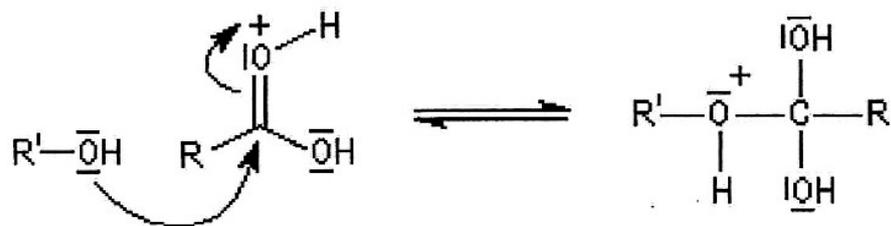
- 4.1. Quels groupes d'atomes correspondent respectivement aux lettres R et R' ?
- 4.2. Compléter les étapes 1 à 5 avec une ou plusieurs flèches courbes, si nécessaire. Que représentent ces flèches courbes ?
- 4.3. Donner la catégorie des réactions des étapes 2 et 4, dans le sens direct.
- 4.4. D'après le mécanisme proposé, quel est le rôle joué par H^+ dans la synthèse de l'acétate d'éthyle ? Commenter.

Annexe de l'exercice II à rendre avec la copie

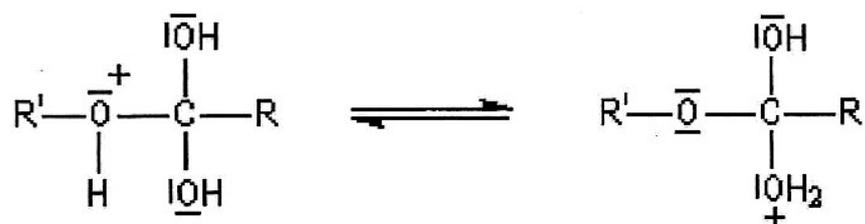
Étape 1



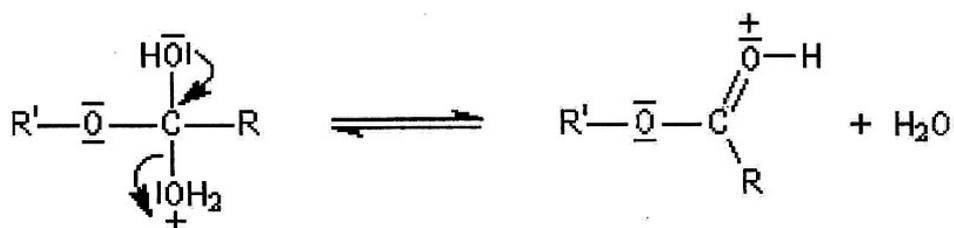
Étape 2



Étape 3



Étape 4

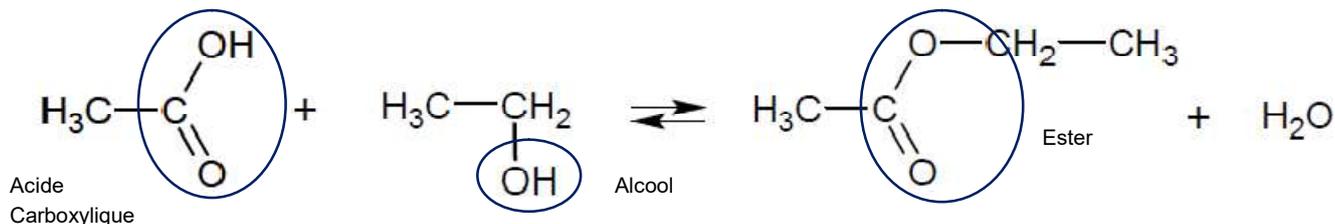


Étape 5



1. Réaction de synthèse

1.2. (0,25) Réécrivons l'équation de réaction avec des formules semi-développées :

1.2. (0,25) L'acétate d'éthyle se nomme **éthanoate d'éthyle** en nomenclature officielle.**2. Protocole expérimental**

2.4. (0,25) C'est le montage B (chauffage à reflux) qui convient au protocole proposé (on suppose qu'il utilise un agitateur magnétique chauffant).

Les autres montages sont des distillations (fractionnée A ou simple C).

2.5. (0,5) Étape 1 : **Synthèse** de l'ester.Étape 2 : **Extraction** de l'ester.Étape 3 : **Purification** de l'ester.2.6. (0,75) - L'acide sulfurique est un **catalyseur** de la réaction (sa présence réduit la durée de la réaction), en effet le protocole demande d'en ajouter mais celui-ci n'apparaît pas dans l'équation de la réaction.

- Le chauffage à reflux sert à **réduire la durée de réaction** (facteur cinétique : température) tout en évitant les pertes par ébullition (les vapeurs se condensent et retombent dans le milieu réactionnel).

- Le mélange avec de l'eau salée permet de réaliser une **extraction liquide-liquide**, c'est-à-dire de séparer l'ester du milieu réactionnel car celui-ci est peu soluble dans l'eau salée tandis que les acides, l'alcool et l'eau sont très solubles dans l'eau salée.

- L'ajout d'une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium permet **d'éliminer les traces d'acides** (acétique et sulfurique) restant dans la phase organique selon l'équation de réaction : $\text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{HCO}_3^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_{2(\text{aq})}$ (d'où un dégagement gazeux de CO_2)

3. Rendement3.3. (0,75) Par définition du rendement : $\eta = \frac{n(\text{produit})_{\text{exp}}}{n(\text{produit})_{\text{max}}}$ ici $\eta = \frac{n(\text{ester})_{\text{exp}}}{n(\text{ester})_{\text{max}}}$ Détermination de $n(\text{ester})_{\text{exp}}$ Expérimentalement, on a récupéré un volume d'ester $V(\text{ester}) = 5,9 \text{ mL}$

$$\text{Donc } n(\text{ester})_{\text{exp}} = \frac{m(\text{ester})_{\text{exp}}}{M(\text{ester})} = \frac{\rho(\text{ester}) \cdot V(\text{ester})}{M(\text{ester})} \quad (\text{AN : non demandée ici})$$

Détermination de $n(\text{ester})_{\text{max}}$ (c'est-à-dire si la transformation était totale)

Il faut d'abord déterminer le réactif limitant :

Le mélange initial est un mélange équimolaire de 0,10 mol d'acide acétique et 0,10 mol d'éthanol donc les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques (1 pour 1 ici d'après l'équation). Les deux réactifs sont limitants.

On en déduit que $n(\text{ester})_{\text{max}} = n(\text{acide})_i = n(\text{alcool})_i = 0,10 \text{ mol}$.

$$\text{Calcul du rendement : } \eta = \frac{\rho(\text{ester}) \cdot V(\text{ester})}{M(\text{ester}) \cdot n(\text{acide})_i} = \frac{\rho(\text{ester}) \cdot V(\text{ester})}{M(\text{ester}) \cdot n(\text{acide})_i}$$

$$\eta = \frac{0,925 \times 5,9}{88,1 \times 0,10} = 0,62 = 62 \% \quad (\text{ce qui est cohérent pour une transformation limitée (double$$

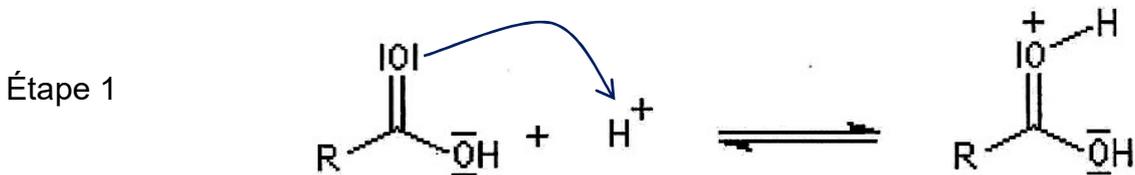
flèche dans l'équation de réaction))

3.4. **(0,25)** Le rendement est théoriquement égal à la proportion d'éthanol consommé au cours de la transformation mais expérimentalement il est inférieur car il faut tenir compte des pertes d'ester lors des étapes 2 et 3.

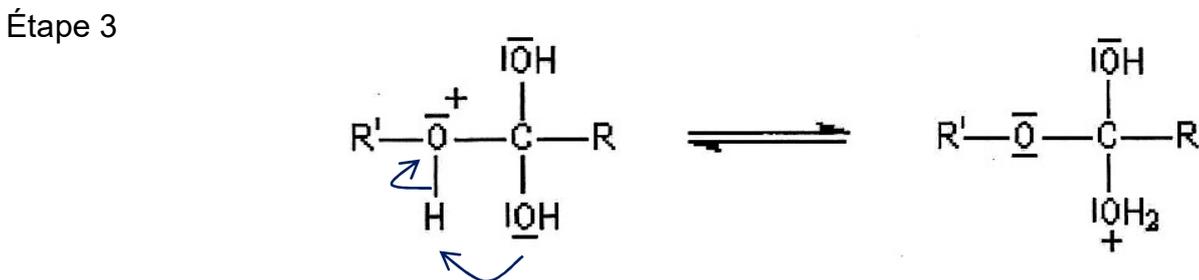
4. Mécanisme réactionnel

4.1. **(0,25)** Par identification avec l'équation du 1.1 : R est CH₃ et R' est C₂H₅.

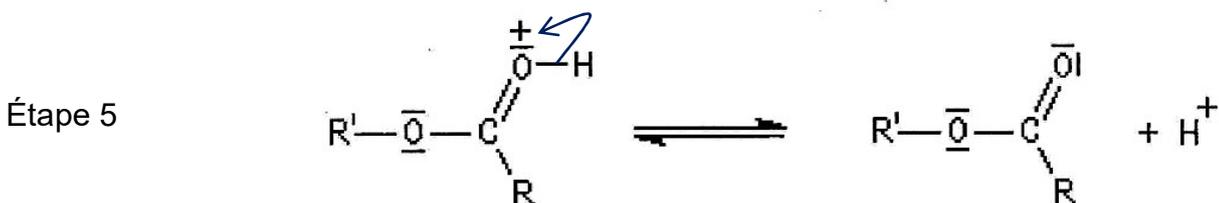
4.2. **(0,75)** Les flèches courbes représentent un transfert de doublet d'électrons d'un site donneur vers un site accepteur.



Étape 2 : rien à ajouter



Étape 4 : rien à ajouter



4.3. **(0,5)** L'étape 2 dans le sens direct est une réaction d'**addition** (2 réactifs et un seul produit).

L'étape 4 dans le sens direct est une réaction d'**élimination** (un seul réactif et 2 produits).

4.4. **(0,5)** D'après le mécanisme proposé, on constate que les ions H⁺ jouent le rôle de catalyseur de cette synthèse car ils modifient le mécanisme réactionnel en étant consommés (étape 1) puis régénérés (étape 5).