Le chewing-gum à la fraise

Bac S 2018 Amérique du Sud (ancien programme) · Exercice 2 **9 points** **Durée conseillée 1 h 30**

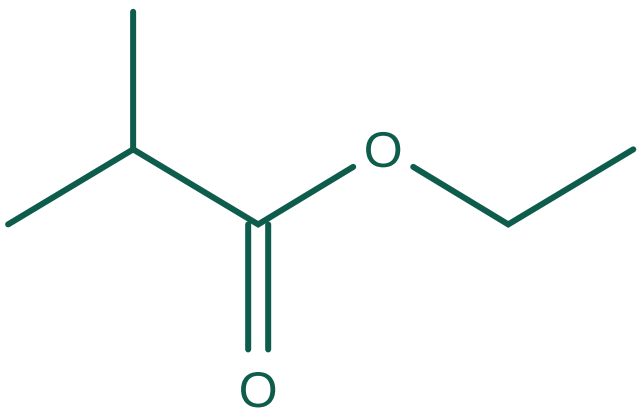
1.1 Quel est le type de la formule représentée ? Donner la formule brute et la formule topologique de l'espèce A.

Les liaisons entre atomes de carbone et avec l'oxygène sont dessinées, mais pas les liaisons $C-H$: c'est une formule **semi-développée**.

Décompte des atomes : 6 C, $3+3+1+2+3=12$ H et 2 O.

Formule semi-développée ; formule brute $C_6H_{12}O_2$; formule topologique ci-dessous.

PIÈGE
En formule topologique, on n'écrit ni les C ni les H portés par les carbones : chaque extrémité ou sommet de la ligne brisée est un carbone. Seuls les deux atomes O apparaissent ici.



1.1 · Formule topologique de l'espèce A

1.2 Choisir le nom de l'espèce A dans la liste proposée. Justifier.

La molécule contient le groupe $-CO-O-C$: elle appartient à la famille des **esters**, de nom « alcanoate d'alkyle ».

- Côté du carbone du groupe $C=O$: chaîne de 3 carbones (le carbone 1 est celui du groupe ester) portant un groupe méthyle sur le carbone 2, d'où « 2-méthylpropanoate ».
- Côté de l'oxygène : groupe $-CH_2-CH_3$ à 2 carbones, d'où « éthyle ».

L'espèce A est le **2-méthylpropanoate d'éthyle**.

MÉTHODE
Nommer un ester : la partie qui contient $C=O$ donne le nom en « -oate » (elle vient de l'acide), la partie liée à l'oxygène donne le nom du groupe alkyle (elle vient de l'alcool).

1.3 Cette molécule possède-t-elle des stéréoisomères de configuration ? Justifier.

Aucun carbone n'est asymétrique : le seul carbone tétraédrique qui pourrait l'être, le carbone 2, porte deux groupes $-CH_3$ identiques. Il n'y a donc pas d'énantiomères.

La molécule n'a pas de double liaison $C=C$: pas d'isomérie Z/E non plus.

La molécule ne possède **aucun stéréoisomère de configuration**.

COMPRENDRE
Un carbone asymétrique porte quatre groupes tous différents. La stéréoisomérie (carbone asymétrique, Z/E) relevait du programme de Terminale S ; elle n'est plus exigible dans l'actuel programme de spécialité.

1.4 Identifier l'espèce chimique notée X dans l'équation de la réaction.

En formules brutes : $C_4H_8O_2 + C_2H_6O \longrightarrow C_6H_{12}O_2 + X$.

Conservation des éléments : X contient $4 + 2 - 6 = 0$ C, $8 + 6 - 12 = 2$ H et $2 + 1 - 2 = 1$ O.

X est l'**eau** H_2O.

COMPRENDRE
Acide carboxylique + alcool donnent ester + eau : c'est une estérification. Le groupe $-OH$ de l'acide est remplacé par le groupe $-O-CH_2-CH_3$ venu de l'alcool.

1.5 Quelles sont les consignes de sécurité à mettre en place pour effectuer cette synthèse en toute sécurité ? Justifier.

D'après les pictogrammes :

- l'éthanol est **inflammable** : aucune flamme à proximité, chauffage avec un chauffe-ballon électrique ;
- l'acide sulfurique concentré est **corrosif** et l'acide 2-méthylpropanoïque est **irritant ou nocif** : blouse fermée, lunettes de protection et gants, prélèvements sous la hotte.

Le réfrigérant du montage à reflux doit être alimenté en eau avant de chauffer, pour condenser les vapeurs au lieu de les laisser s'échapper.

Blouse, lunettes, gants, hotte, chauffage électrique sans flamme.

PIÈGE
Une liste d'équipements ne suffit pas : la question demande de justifier. Chaque consigne doit être reliée à un pictogramme du tableau de données.

1.6 L'acide sulfurique est un catalyseur et la catalyse est homogène. Expliquer l'expression « catalyse homogène ».

Un catalyseur est une espèce qui accélère la réaction sans figurer dans son équation : il est régénéré en fin de transformation.

La catalyse est dite homogène lorsque le catalyseur et les réactifs forment une seule phase. Ici, l'acide sulfurique est dissous dans le mélange liquide d'acide et d'alcool.

Catalyse homogène : catalyseur et réactifs sont dans la **même phase** (ici liquide).

PIÈGE
Le critère porte sur le catalyseur et les réactifs. Dire seulement « le mélange est homogène » sans parler du catalyseur ne répond pas à la question.

1.7 Déterminer le volume d'éthanol à ajouter pour que le mélange réactionnel soit stœchiométrique.

Données utiles $n_{\text{acide}} = 0{,}2$ mol ; éthanol : $M = 46\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\rho = 0{,}79\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

L'équation indique 1 mole d'éthanol pour 1 mole d'acide : il faut $n = 0{,}2$ mol d'éthanol.

Masse : $m = n\,M$; volume : $V = \dfrac{m}{\rho}$, donc

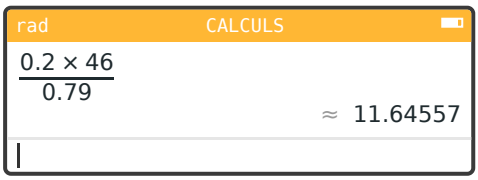
$$V = \frac{n\,M}{\rho} = \frac{0{,}2 \times 46}{0{,}79} = 11{,}6\ \text{mL}$$

$V \approx 12\ \text{mL}$ d'éthanol

PIÈGE
Avec ρ en $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ et m en g, le volume sort directement en mL. Inutile de convertir en litres.

COMPRENDRE
Chiffres significatifs : la donnée la moins précise, $0{,}2$ mol, n'en a qu'un. Annoncer « environ 12 mL » est donc suffisant ; écrire $11{,}65$ mL n'aurait pas de sens.

À LA CALCULATRICE



1.8 Le spectre de RMN simulé correspond-il au produit attendu ? Justifier le nombre de signaux et la multiplicité de chacun d'eux.

La molécule $(CH_3)_2CH-CO-O-CH_2-CH_3$ comporte quatre groupes de protons équivalents ; on attend donc quatre signaux, ce que montre bien le spectre.

Multiplicité : un groupe de protons ayant n protons voisins donne un signal à $n+1$ pics.

- Les 6 H des deux CH_3 portés par le CH : 1 voisin, **doublet** (vers 1,10 ppm).
- Le H du CH : 6 voisins, **heptuplet** (vers 2,4 ppm).
- Les 2 H du CH_2 : 3 voisins, **quadruplet** (vers 4,1 ppm).
- Les 3 H du CH_3 lié au CH_2 : 2 voisins, **triplet** (vers 1,15 ppm).

4 signaux (doublet, heptuplet, quadruplet, triplet) : le spectre **correspond** au produit attendu.

PIÈGE
Les protons voisins sont ceux portés par les carbones adjacents. L'oxygène « coupe » le couplage : les H du CH_2 ne voient pas le H du CH.

COMPRENDRE
Les deux CH_3 portés par le même carbone ont le même environnement : ils comptent pour un seul signal. La RMN du proton était au programme de Terminale S ; elle ne figure plus dans l'actuel programme de spécialité.

2.1 Le pH de l'estomac est voisin de 2. Sous quelle forme se trouve l'aspartame juste après ingestion ?

$pH = 2 < 3{,}1$: on se place dans le premier domaine du diagramme de prédominance, à gauche de la frontière 3,1.

L'espèce qui prédomine est la forme la plus acide, de charge globale positive : groupe carboxyle $-COOH$ non dissocié et groupe amine protoné $-NH_3^+$.

Dans l'estomac, l'aspartame est sous la forme **cationique** $HOOC-CH_2-CH(NH_3^+)-R$.

MÉTHODE
Sur un diagramme de prédominance, placer le pH sur l'axe puis lire l'espèce du domaine. Plus le pH est faible, plus l'espèce porte de protons.

2.2 Écrire l'équation de la réaction de neutralisation de l'acide chlorhydrique et expliquer l'effervescence observée.

L'acide H_3O^+ (couple H_3O^+ / H_2O) réagit avec la base HCO_3^- (couple $CO_2,H_2O / HCO_3^-$) :

$$H_3O^+(aq) + HCO_3^-(aq) \longrightarrow CO_2,H_2O(aq) + H_2O(l)$$

Le dioxyde de carbone formé est peu soluble dans l'eau : il se dégage sous forme de bulles de gaz, d'où l'effervescence.

$H_3O^+ + HCO_3^- \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2O$; l'effervescence est un dégagement de CO_2 gazeux.

PIÈGE
L'ion HCO_3^- est amphotère. Face à l'acide H_3O^+, il joue le rôle de base : le couple à utiliser est $CO_2,H_2O / HCO_3^-$, pas HCO_3^- / CO_3^{2-}.

COMPRENDRE
Quand l'effervescence cesse, il ne se forme plus de CO_2 : tous les ions H_3O^+ en excès ont été consommés. C'est le repère utilisé pour arrêter l'ajout.

2.3 Quelle information figurant sur la boîte de chewing-gums est vérifiée par cette expérience ? Justifier.

Le dépôt a (solution A) donne deux taches : la solution A contient au moins deux espèces.

- La tache du bas a migré à la même hauteur que celle du dépôt b : c'est l'acide aspartique.
- La tache du haut a migré à la même hauteur que celle du dépôt c : c'est la phénylalanine.

L'hydrolyse de l'aspartame a donc libéré de la phénylalanine.

L'expérience vérifie la mention « **Contient une source de phénylalanine** » : la source est l'aspartame.

COMPRENDRE
L'hydrolyse a lieu en présence d'eau et à chaud : cela éclaire aussi le conseil « conserver à l'abri de la chaleur et de l'humidité », même si un chauffage à reflux est bien plus sévère qu'un simple stockage.

MÉTHODE
Lire un chromatogramme : sur une même plaque, deux taches à la même hauteur correspondent à la même espèce. Autant de taches dans un dépôt, autant d'espèces révélées au moins.

3.1 Quel volume V de la solution mère faut-il prélever pour préparer 50,0 mL de la solution S_6 ?

Données utiles $C = 6{,}7 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_6 = 6{,}7 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_6 = 50{,}0\ \text{mL}$

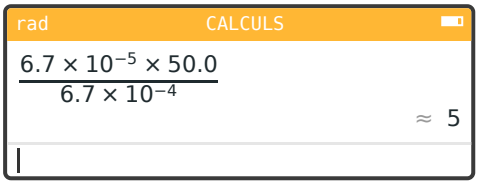
Lors d'une dilution, la quantité de matière de soluté se conserve : $C\,V = C_6\,V_6$.

$$V = \frac{C_6\,V_6}{C} = \frac{6{,}7 \times 10^{-5} \times 50{,}0}{6{,}7 \times 10^{-4}} = 5{,}0\ \text{mL}$$

$V = 5{,}0\ \text{mL}$ de solution mère

COMPRENDRE
La solution est diluée 10 fois : le volume prélevé est le dixième du volume final. On utilise une pipette jaugée de 5,0 mL et une fiole jaugée de 50,0 mL.

À LA CALCULATRICE



3.2 Déterminer le nombre d'insectes nécessaires pour produire le colorant E120 pour une boîte de 17 chewing-gums.

Données utiles $A_S = 0{,}213$; $V_S = 50{,}0$ mL ; $M = 492\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; 15 000 insectes pour 100 g de produit à 15 % en masse d'acide carminique ; tableau d'étalonnage

Concentration de la solution S. Les points $(C_i\,;A_i)$ sont proches d'une droite passant par l'origine : la loi de Beer-Lambert $A = k\,C$ est vérifiée. La droite tracée au plus près des points a pour coefficient directeur $k \approx 8{,}9 \times 10^3\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$C_S = \frac{A_S}{k} = \frac{0{,}213}{8{,}9 \times 10^3} = 2{,}4 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Masse d'acide carminique dans un chewing-gum. La dissolution est totale :

$$m = C_S\,V_S\,M = 2{,}4 \times 10^{-5} \times 0{,}0500 \times 492 = 5{,}9 \times 10^{-4}\ \text{g}$$

Masse pour la boîte. $m_{\text{boîte}} = 17 \times 5{,}9 \times 10^{-4} = 1{,}0 \times 10^{-2}$ g, soit 10 mg.

Nombre d'insectes. 15 000 insectes fournissent $100 \times \dfrac{15}{100} = 15$ g d'acide carminique. Par proportionnalité :

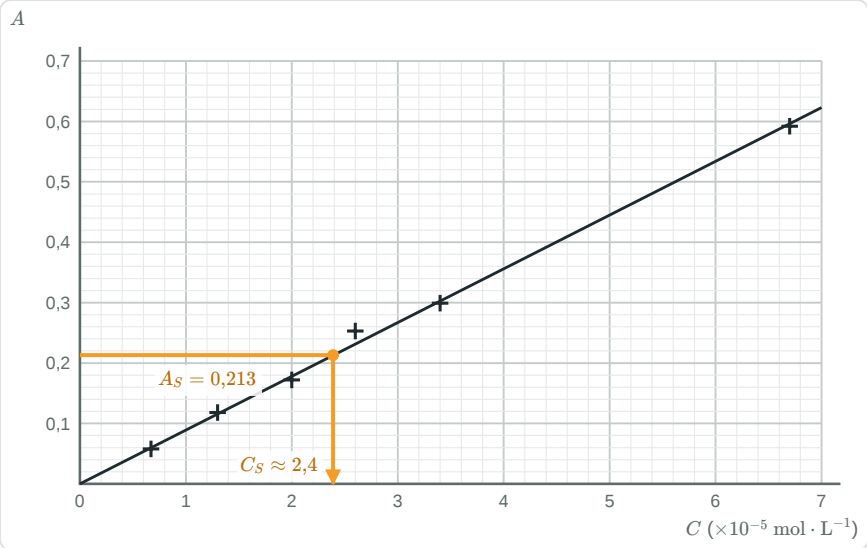
$$N = \frac{15\,000 \times 1{,}0 \times 10^{-2}}{15} = 10$$

Il faut environ **10 cochenilles** pour colorer une boîte de 17 chewing-gums.

PIÈGE
Les 100 g de produit ne sont pas 100 g de colorant : seuls 15 % sont de l'acide carminique. Et V_S doit être converti en litres : $50{,}0\ \text{mL} = 0{,}0500\ \text{L}$.

COMPRENDRE
Sans papier millimétré, on peut calculer $k = A_i/C_i$ pour chaque solution puis faire la moyenne : on retrouve $8{,}9 \times 10^3\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$. Un insecte fournit 1 mg de colorant, la boîte en contient 10 mg.

MÉTHODE
Question ouverte : annoncer les étapes (concentration, masse par chewing-gum, masse pour la boîte, nombre d'insectes), puis les traiter une à une. Chaque étape juste rapporte des points, même si le résultat final manque.



3.2 · Droite d'étalonnage et lecture de la concentration de la solution S

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{0.213}{8.9 \times 10^{3}} \approx 2.393258 \times 10^{-5}$$

$$2.4 \times 10^{-5} \times 0.0500 \times 492 \approx 5.904 \times 10^{-4}$$

$$17 \times 5.9 \times 10^{-4} \approx 0.01003$$

$$\frac{15\,000 \times 1.0 \times 10^{-2}}{15} \approx 10$$