Calculatrice autorisée

Exercice 1 : Du PET recyclé à l'arôme de vanille

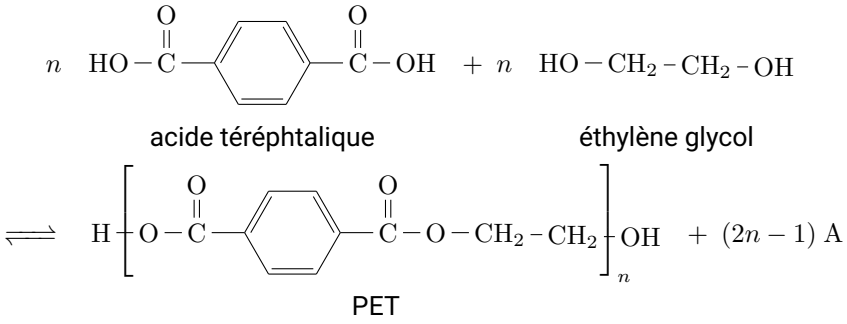
8 points

Le polytéréphtalate d'éthylène, ou PET, est le plastique transparent des barquettes alimentaires et de nombreux flacons ; filé, il donne aussi des fibres textiles. C'est un polyester. On s'intéresse d'abord à sa préparation au laboratoire, puis à une voie de valorisation de ses déchets par des micro-organismes.

Données : masses molaires atomiques $M(\mathrm{H}) = 1{,}0\,\mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}$; $M(\mathrm{O}) = 16{,}0\,\mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}$.

Partie A : Préparer du PET au laboratoire

Le PET peut être obtenu en faisant réagir l'acide téréphtalique avec l'éthane-1,2-diol, appelé couramment éthylène glycol. Cette transformation, qui forme aussi une espèce chimique notée A, est modélisée par l'équation :



Mode opératoire

- Étape 1 : dans un ballon, on place $25{,}0\,\mathrm{g}$ d'acide téréphtalique et $30\,\mathrm{mL}$ d'éthylène glycol. On chauffe à reflux, sous pression réduite, pendant plusieurs heures ; l'espèce A est retirée du milieu au fur et à mesure qu'elle se forme. On recueille un mélange brunâtre et très visqueux.
- Étape 2 : ce mélange, qui contient le PET, est lavé plusieurs fois à l'éthanol, puis au pentane.
- Étape 3 : le solide obtenu est séché, puis étudié par chromatographie et par spectroscopie infrarouge.

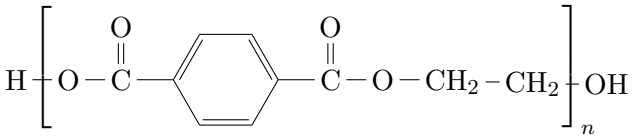
Réactif	Quantité introduite	Masse molaire ($\mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}$)	Température d'ébullition ($^\circ\mathrm{C}$)	Masse volumique ($\mathrm{g{\cdot}mL^{-1}}$)	Dangers
acide téréphtalique	$25{,}0\,\mathrm{g}$	166,13	–	1,51	nocif par contact avec la peau et les yeux
éthylène glycol	$30\,\mathrm{mL}$	62,07	196	1,11	nocif ; provoque une irritation des yeux et des bronches ; inflammable ; vapeurs explosives

1) Indiquer, en les justifiant, les précautions à prendre pour manipuler ces réactifs.

2) Identifier l'espèce A en détaillant la démarche suivie.

3) Nommer chacune des trois étapes du mode opératoire.

La formule du PET est rappelée ci-dessous.



4) Justifier l'appartenance du PET à la famille des polyesters.

5) Repérer le motif du PET.

L'analyse du solide obtenu donne une masse molaire moyenne du PET égale à $4\,800\,\text{g·mol}^{-1}$.

6) La masse molaire du motif vaut $M_{\text{motif}} = 192\,\text{g·mol}^{-1}$. Estimer la valeur moyenne de n.

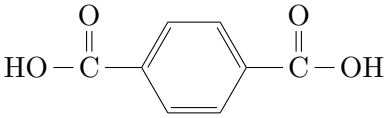
7) Une barquette alimentaire contient en moyenne $24\,\text{g}$ de PET. La synthèse réalisée permet-elle d'en fabriquer une ? Justifier.

Cette question demande de l'initiative : toute démarche cohérente, même inachevée, sera prise en compte.

Partie B : Des déchets de PET transformés en vanilline

Des chercheurs ont mis au point un procédé biologique qui transforme des déchets de PET en vanilline, la molécule responsable de l'arôme de vanille. Le PET est d'abord hydrolysé en ses deux monomères, l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol ; une bactérie modifiée convertit ensuite l'acide téréphtalique en vanilline.

L'acide téréphtalique ($C_8H_6O_4$) est un diacide, que l'on note AH_2. Les pK_A de ses deux couples valent $pK_{A1} = 3{,}5$ et $pK_{A2} = 4{,}5$ à $25\,^\circ\text{C}$.



8) Expliquer pourquoi l'acide téréphtalique est un diacide.

9) Définir un acide au sens de Brønsted.

10) Construire le diagramme de prédominance des trois formes de l'acide téréphtalique, en indiquant la formule brute de chacune.

Les chercheurs ont constaté que la bactérie perd beaucoup de son efficacité tant qu'une forme acide de l'acide téréphtalique (une forme capable de céder un ion H^+) est présente en quantité notable, et que la conversion est freinée en milieu nettement basique. Ils travaillent donc dans une solution tampon de pH égal à 6,3.

11) Citer les propriétés d'une solution tampon.

12) Montrer que le choix d'un pH de 6,3 satisfait les deux exigences des chercheurs.

Exercice 2 : L'acétanilide, ancêtre du paracétamol

8 points

L'acétanilide est un solide blanc qui fut, à la fin du XIXe siècle, l'un des premiers médicaments de synthèse contre la fièvre, avant d'être remplacé par le paracétamol, mieux toléré. On peut le préparer en chauffant de l'aniline $C_6H_5NH_2$ avec de l'acide éthanoïque CH_3COOH. La figure 1 représente sa formule semi-développée.

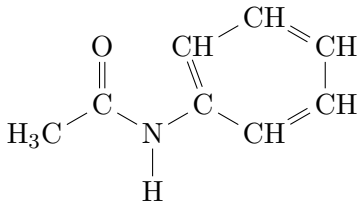


Figure 1 – Formule semi-développée de l'acétanilide

Liaison	σ ($\mathrm{cm^{-1}}$)	Bande
O – H (alcool)	3200 – 3400	intense et large
N – H (amide)	3100 – 3500	forte
C = O (aldéhyde)	1720 – 1740	intense et fine
C = O (cétone)	1705 – 1725	intense et fine
C = O (ester)	1700 – 1740	intense et fine
C = O (amide)	1650 – 1700	forte
C – O (alcool, ester)	1050 – 1450	forte

Bandes d'absorption en spectroscopie infrarouge

La transformation, non totale, est modélisée par l'équation (1) :

$$\mathrm{CH_3COOH + C_6H_5NH_2 \rightleftharpoons CH_3CO{-}NH{-}C_6H_5 + H_2O} \qquad (1)$$

Pour alléger l'écriture, on note : A l'acide éthanoïque CH_3COOH ; B l'aniline $C_6H_5NH_2$; C l'acétanilide $CH_3CO-NH-C_6H_5$; D l'eau H_2O.

Données

- Acide éthanoïque : masse volumique $\rho_A = 1{,}05\,\mathrm{g{\cdot}mL^{-1}}$; masse molaire $M_A = 60{,}05\,\mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}$.
- Aniline : masse volumique $\rho_B = 1{,}02\,\mathrm{g{\cdot}mL^{-1}}$; masse molaire $M_B = 93{,}13\,\mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}$.
- Acétanilide : masse molaire $M_C = 135{,}17\,\mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}$.

Partie A : La molécule

1) Écrire la formule topologique de l'acétanilide. À quelle famille fonctionnelle appartient-il : alcool, aldéhyde, cétone, ester ou amide ?

2) Le spectre infrarouge de la figure 2 confirme-t-il cette famille ? Justifier.

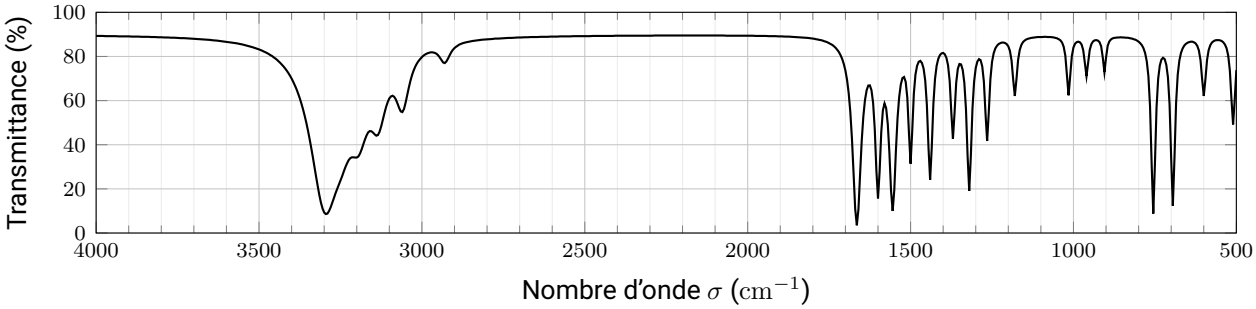


Figure 2 – Spectre infrarouge de l'acétanilide

Partie B : Trois protocoles

Pour chercher les meilleures conditions de préparation, on compare trois protocoles (figure 3). Dans chacun, les réactifs sont chauffés à reflux environ deux heures dans un ballon. Le mélange est ensuite refroidi dans un bain d'eau glacée, où l'acétanilide C cristallise ; les cristaux sont filtrés, rincés à l'eau froide, séchés à l'étuve puis pesés.

Protocole	1	2	3
Montage	chauffage à reflux	chauffage à reflux avec appareil de Dean-Stark (*)	chauffage à reflux
Volume d'acide éthanoïque A	$6{,}30\,\text{mL}$	$6{,}30\,\text{mL}$	$12{,}6\,\text{mL}$
Volume d'aniline B	$10{,}0\,\text{mL}$	$10{,}0\,\text{mL}$	$10{,}0\,\text{mL}$
Masse m_C de C obtenue	$8{,}70\,\text{g}$	$14{,}4\,\text{g}$	$11{,}3\,\text{g}$
Rendement r		0,97	0,76

Figure 3 – Les trois protocoles et leurs résultats

Protocole 2 : même mélange additionné de cyclohexane (ou de toluène), solvant non miscible à l'eau.
(*) L'appareil de Dean-Stark est placé entre le ballon et le réfrigérant : l'eau formée, entraînée par les vapeurs de solvant, se sépare dans le tube gradué et est retirée du milieu.

3) Expliquer l'intérêt d'un chauffage à reflux pour réaliser une synthèse.

4) Vérifier que le mélange initial du protocole 1 est stœchiométrique.

À la température de l'expérience, la constante d'équilibre associée à l'équation (1) vaut $K = 2{,}0$. On admet que, dans ces conditions, le quotient de réaction peut s'écrire, pour un avancement x :

$$Q_r(x) = \frac{n(\text{C}) \times n(\text{D})}{n(\text{A}) \times n(\text{B})}$$ où $n(\text{X})$ est la quantité de matière de l'espèce X, en mol.

5) Que vaut le quotient de réaction $Q_{r,i}$ à l'état initial du protocole 1 ?

6) Dans quel sens le système évolue-t-il spontanément ? Justifier.

7) Reproduire sur la copie le tableau d'avancement ci-dessous et le compléter.

Équation		CH_3COOH +	$C_6H_5NH_2$ $\rightleftharpoons$	$CH_3CO-NH-C_6H_5$ +	H_2O
État initial	$x = 0$	$n(\text{A})_i$	$n(\text{B})_i$	0	0
État final	x_f				

8) Calculer la masse maximale m_{max} d'acétanilide que l'on obtiendrait dans le protocole 1 si la transformation était totale.

9) Exprimer le rendement r du protocole 1 à l'aide de m_C et m_{max} ; le calculer.

10) Établir l'expression du quotient de réaction $Q_{r,f}$ à l'état final du protocole 1, à l'aide de x_f (avancement final) et des quantités initiales.

11) Calculer $Q_{r,f}$. L'état d'équilibre est-il atteint dans le protocole 1 ? Justifier.

12) Expliquer pourquoi les protocoles 2 et 3 conduisent à de meilleurs rendements que le protocole 1.

Exercice 3 : Doser les ions ammonium d'un engrais liquide

4 points

Un engrais liquide apporte notamment de l'azote aux cultures sous forme d'ions ammonium NH_4^+, issus de la dissolution complète de nitrate d'ammonium NH_4NO_3. Pour contrôler sa teneur, des élèves diluent $1\,000$ fois l'engrais ; ils obtiennent une solution S, dont ils prélèvent $25{,}0\,\text{mL}$. Ils dosent ce prélèvement avec une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+(aq)$ + $HO^-(aq)$) de concentration $C_b = 5{,}00 \times 10^{-3}\,\text{mol·L}^{-1}$, en suivant le pH.

Le titrage repose sur la réaction d'équation : $NH_4^+(aq) + HO^-(aq) \longrightarrow NH_3(aq) + H_2O(l)$.
Données : $pK_A(NH_4^+/NH_3) = 9{,}2$ à $25\,°C$; les ions nitrate NO_3^- et sodium Na^+ ne réagissent pas.

1) Faire un schéma légendé du dispositif de titrage utilisé.

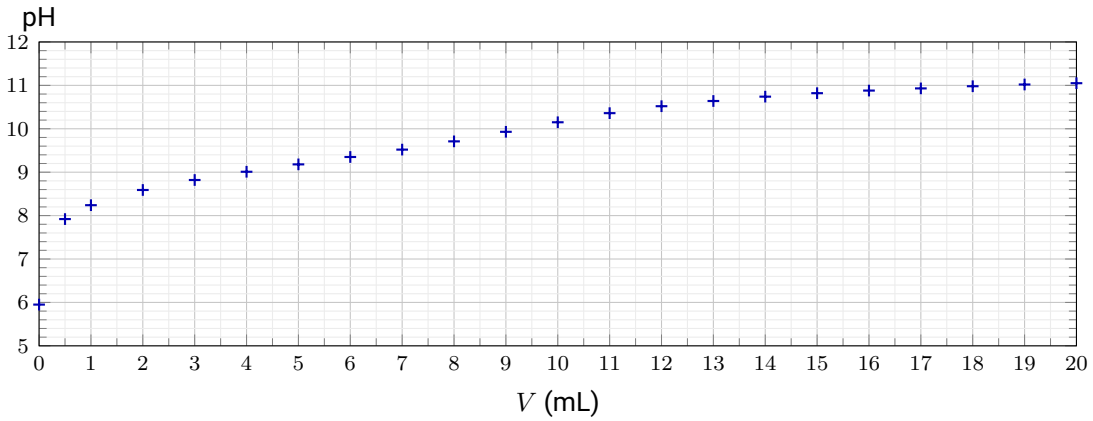


Figure 4 – pH du mélange en fonction du volume V de solution d'hydroxyde de sodium versé

2) À l'aide de la figure 4, indiquer quelle espèce du couple NH_4^+/NH_3 prédomine au début ($V = 0$) et à la fin ($V = 20\,mL$) du titrage. Justifier.

3) Expliquer en quoi ce résultat montre que la réaction support du titrage s'est bien produite.

4) Pourquoi la figure 4 ne permet-elle pas de déterminer la quantité d'ions ammonium titrés ?

Pour comprendre ce résultat, on simule deux autres titrages (figures 5 et 6).

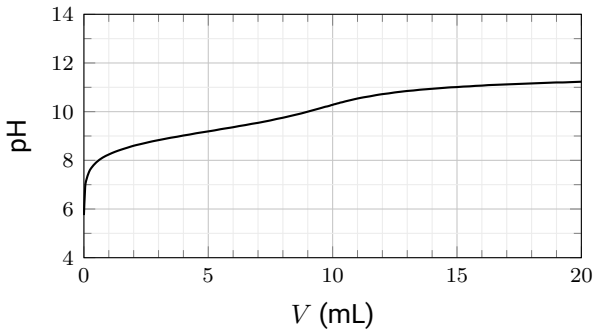


Figure 5 – $10{,}0\,mL$ d'une solution d'ions ammonium à $5{,}0 \times 10^{-3}\,mol{\cdot}L^{-1}$, dosés avec de la soude (hydroxyde de sodium) à $5{,}0 \times 10^{-3}\,mol{\cdot}L^{-1}$.

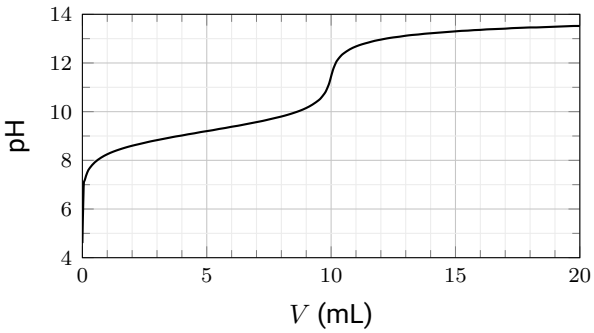


Figure 6 – $10{,}0\,mL$ d'une solution d'ions ammonium à $1{,}0\,mol{\cdot}L^{-1}$, dosés avec de la soude (hydroxyde de sodium) à $1{,}0\,mol{\cdot}L^{-1}$.

5) En comparant les figures 5 et 6, indiquer le ou les paramètres sur lesquels il faut agir pour obtenir un saut de pH exploitable.

6) Proposer une ou plusieurs modifications du protocole des élèves qui conduiraient directement à une courbe exploitable (aucun calcul n'est attendu).

7) Le titrage de la figure 6 est réalisé sans pH-mètre. Choisir, dans le tableau ci-dessous, l'indicateur coloré qui permettrait de repérer l'équivalence. Justifier.

Indicateur coloré	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
bleu de bromothymol	jaune	6,0 – 7,6	bleu
phénolphtaléine	incolore	8,2 – 10,0	rose
thymolphtaléine	incolore	9,3 – 10,5	bleu
jaune d'alizarine R	jaune	10,1 – 12,0	rouge