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

8 points

Partie A : Préparer du PET au laboratoire

1) Chaque précaution répond à un danger indiqué dans le tableau :

- les deux réactifs sont nocifs au contact de la peau et des yeux : blouse fermée, gants et lunettes de protection ;
- l'éthylène glycol est irritant pour les bronches : on le prélève et on chauffe sous une hotte aspirante ;
- il est inflammable et ses vapeurs peuvent exploser : aucune flamme ni source d'étincelle à proximité, chauffage par un chauffe-ballon électrique.

2) On écrit l'équation avec les formules brutes et on applique la conservation des éléments chimiques. L'acide téréphtalique a pour formule $C_8H_6O_4$, l'éthylène glycol $C_2H_6O_2$; une chaîne de PET réunit n motifs $C_{10}H_8O_4$, terminés d'un côté par H et de l'autre par OH, soit $C_{10n}H_{8n+2}O_{4n+1}$.

Élément	réactifs (n $C_8H_6O_4$ + n $C_2H_6O_2$)	PET	reste pour les $(2n-1)$ espèces A
C	$8n + 2n = 10n$	$10n$	0
H	$6n + 6n = 12n$	$8n+2$	$4n - 2 = 2(2n-1)$
O	$4n + 2n = 6n$	$4n+1$	$2n-1$

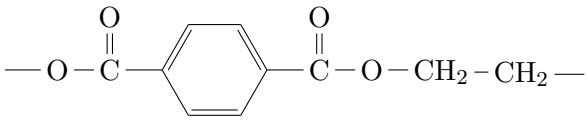
Chaque espèce A contient donc 2 atomes d'hydrogène, 1 atome d'oxygène et aucun carbone : A est l'eau, $\boxed{H_2O}$.

Chaque liaison ester formée entre un groupe carboxyle et un groupe hydroxyle libère une molécule d'eau ; une chaîne de n motifs compte $2n-1$ liaisons ester, d'où le coefficient $(2n-1)$.

3) Étape 1 : **transformation** (synthèse du produit brut). Étape 2 : **purification** (les lavages éliminent les réactifs restants et les impuretés). Étape 3 : **analyse**, c'est-à-dire l'identification et le contrôle de la pureté du produit (chromatographie, spectre infrarouge).

4) Le PET est un **polymère** : une macromolécule où un même motif se répète un grand nombre de fois. On y repère deux groupes **ester** – CO – O – C par motif (un atome d'oxygène lié à la fois à un groupe carbonyle et à un atome de carbone). Un polymère dont le motif porte des groupes ester est un polyester.

5) On appelle motif l'enchaînement d'atomes reproduit n fois ; il figure entre les crochets (sans l'atome H et le groupe OH des deux bouts de chaîne) :



soit $C_{10}H_8O_4$.

6) La masse molaire d'une chaîne est celle de ses n motifs augmentée de celle des extrémités H et OH :

$$M_{\text{PET}} = n\,M_{\text{motif}} + 2\,M(\text{H}) + M(\text{O}) \quad \Longrightarrow \quad n = \frac{M_{\text{PET}} - 2\,M(\text{H}) - M(\text{O})}{M_{\text{motif}}}$$

$$n = \frac{4\,800 - 2 \times 1{,}0 - 16{,}0}{192} = \frac{4782}{192} \approx 24{,}9 \qquad \boxed{n \approx 25}$$

On ne trouve pas un entier : $4\,800\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$ est une valeur moyenne, les chaînes n'ayant pas toutes la même longueur. Le simple quotient $4\,800/192 = 25$ donne la même estimation.

7) *Démarche* : on détermine le réactif limitant, puis la masse de PET qu'une transformation totale fournirait, pour la confronter aux $24\ \mathrm{g}$ nécessaires.

Quantités initiales. Pour l'acide, $n_1 = \dfrac{m_1}{M_1}$; pour l'éthylène glycol, liquide, $n_2 = \dfrac{\rho_2\, V_2}{M_2}$:

$$n_1 = \frac{25{,}0}{166{,}13} = 0{,}150\ \mathrm{mol} \qquad n_2 = \frac{1{,}11 \times 30}{62{,}07} = 0{,}54\ \mathrm{mol}$$

Réactif limitant. Les coefficients des deux réactifs étant égaux (tous deux n), il suffit de comparer n_1 et n_2 : $n_1 < n_2$, c'est donc **l'acide téréphtalique qui limite la synthèse** ; l'éthylène glycol est en excès, et cet excès est éliminé sous pression réduite.

Masse maximale de PET. D'après l'équation, chaque chaîne consomme n molécules d'acide : $n_{\mathrm{PET,max}} = \dfrac{n_1}{n}$, d'où

$$m_{\mathrm{PET,max}} = \frac{n_1}{n} \times M_{\mathrm{PET}} = \frac{0{,}1505}{24{,}9} \times 4\,800 \qquad \boxed{m_{\mathrm{PET,max}} \approx 29\ \mathrm{g}}$$

(calcul mené avec les valeurs non arrondies ; garder $n = 25$ conduit au même résultat arrondi).

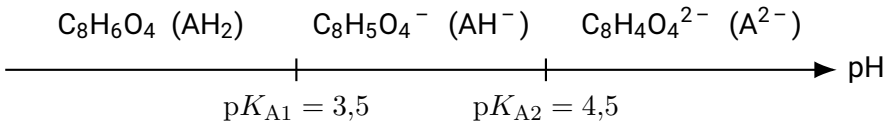
Conclusion. $29\ \mathrm{g} > 24\ \mathrm{g}$: la synthèse peut fournir assez de PET pour une barquette, à condition que son rendement soit au moins égal à $\dfrac{24}{29} \approx 0{,}83$, soit $83\,\%$. L'élimination continue de l'eau (étape 1) aide à atteindre un tel rendement ; les pertes lors des lavages jouent en sens inverse.

Partie B : Des déchets de PET transformés en vanilline

8) La molécule possède deux groupes carboxyle $-\mathrm{COOH}$. Chacun peut céder un ion H^+ : l'acide téréphtalique peut céder successivement deux ions H^+, c'est un diacide (d'où la notation AH_2 et les deux $\mathrm{p}K_\mathrm{A}$).

9) Selon Brønsted, on appelle acide toute espèce susceptible de perdre un ion hydrogène H^+.

10) La perte d'un ion H^+ enlève un atome H à la formule et lui donne une charge négative de plus. Les trois formes sont AH_2 = $C_8H_6O_4$, AH^- = $C_8H_5O_4^-$ et A^{2-} = $C_8H_4O_4^{2-}$. Une forme acide prédomine quand le pH est inférieur au $\mathrm{p}K_\mathrm{A}$ de son couple :



Chaque formule est écrite au-dessus du domaine de pH où elle prédomine (schéma qui n'est pas à l'échelle).

11) Une solution tampon a un pH qui varie peu lors de l'ajout modéré d'un acide ou d'une base, et lors d'une dilution modérée.

12) **Première exigence (pas de forme acide notable).** Le pH de 6,3 dépasse $\mathrm{p}K_{\mathrm{A}2} = 4{,}5$: l'espèce majoritaire est A^{2-}, qui n'a plus d'hydrogène à céder. Pour le couple AH^-/A^{2-} :

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{A}2} + \log\frac{[\mathrm{A}^{2-}]}{[\mathrm{AH}^-]} \quad\Longrightarrow\quad \frac{[\mathrm{A}^{2-}]}{[\mathrm{AH}^-]} = 10^{\mathrm{pH}-\mathrm{p}K_{\mathrm{A}2}} = 10^{6{,}3-4{,}5} \approx 63$$

La forme AH^- est environ 63 fois moins abondante que A^{2-} ; la forme AH_2, dont le $\mathrm{p}K_{\mathrm{A}}$ est encore plus bas, est négligeable. Les formes acides sont donc très minoritaires.

Seconde exigence (pas de milieu nettement basique). À $25\,^\circ\mathrm{C}$, $\mathrm{pH} = 6{,}3 < 7$: le milieu est légèrement acide, pas basique.

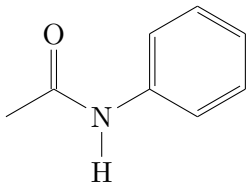
Le tampon maintient ce pH pendant toute la conversion : **les deux exigences sont satisfaites**.

Exercice 2 : L'acétanilide, ancêtre du paracétamol

8 points

Partie A : La molécule

1) En formule topologique, les atomes de carbone et les atomes d'hydrogène qu'ils portent ne sont pas écrits ; les autres atomes (O, N) et leurs hydrogènes le sont.
Le groupe C = O porte, sur son carbone, un atome d'azote : on reconnaît le groupe **amide**. L'acétanilide est donc **un amide**.



2) Sur le spectre de la figure 2, on repère (lecture à $\pm\,30\,\mathrm{cm^{-1}}$ près) :

- une bande forte vers $3\,300\,\mathrm{cm^{-1}}$, dans l'intervalle $3\,100\,\mathrm{cm^{-1}}$ à $3\,500\,\mathrm{cm^{-1}}$: liaison N – H d'un amide ;
- une bande forte et fine vers $1\,665\,\mathrm{cm^{-1}}$, dans l'intervalle $1\,650\,\mathrm{cm^{-1}}$ à $1\,700\,\mathrm{cm^{-1}}$: liaison C = O d'un amide.

La bande vers $3\,300\,\mathrm{cm^{-1}}$ est assez fine : ce n'est pas la bande large d'un O – H, et la molécule n'a d'ailleurs pas de groupe hydroxyle. Aucune bande forte entre $1\,700$ et $1\,740\,\mathrm{cm^{-1}}$: ni aldéhyde, ni cétone, ni ester. Les deux bandes caractéristiques du groupe amide étant présentes ensemble, le spectre confirme la réponse précédente.

Partie B : Trois protocoles

3) Le chauffage accélère la transformation (la température est un facteur cinétique) ; le réfrigérant condense les vapeurs, qui retombent dans le ballon : on chauffe longtemps sans perdre de réactifs ni de produits.

4) La quantité de matière d'un liquide de volume V vaut $n = \dfrac{\rho\,V}{M}$ (car $m = \rho\,V$) :

$$n(\mathrm{A})_{\mathrm{i}} = \frac{\rho_{\mathrm{A}}\,V_{\mathrm{A}}}{M_{\mathrm{A}}} = \frac{1{,}05\times 6{,}30}{60{,}05} = 0{,}110\,\mathrm{mol} \qquad n(\mathrm{B})_{\mathrm{i}} = \frac{\rho_{\mathrm{B}}\,V_{\mathrm{B}}}{M_{\mathrm{B}}} = \frac{1{,}02\times 10{,}0}{93{,}13} = 0{,}110\,\mathrm{mol}$$

Les coefficients de A et B dans l'équation (1) valent tous deux 1; les quantités initiales étant égales à trois chiffres significatifs, le mélange est bien stœchiométrique.

5) Avant toute réaction, le ballon ne contient ni acétanilide ni eau formée : les deux quantités du numérateur sont nulles, donc

$$Q_{\mathrm{r,i}} = \frac{0 \times 0}{n(\mathrm{A})_\mathrm{i} \times n(\mathrm{B})_\mathrm{i}} \qquad \boxed{Q_{\mathrm{r,i}} = 0}$$

6) Critère d'évolution spontanée : $Q_{\mathrm{r,i}} = 0 < K = 2{,}0$, donc Q_r doit augmenter jusqu'à K : le système évolue dans le **sens direct**, celui de la formation de l'acétanilide et de l'eau.

7) Tous les nombres stœchiométriques valent 1 :

Équation		CH_3COOH +	$C_6H_5NH_2$ $\rightleftharpoons$	$CH_3CO-NH-C_6H_5$ +	H_2O
État initial	$x = 0$	$n(\mathrm{A})_\mathrm{i}$	$n(\mathrm{B})_\mathrm{i}$	0	0
État final	x_f	$n(\mathrm{A})_\mathrm{i} - x_\mathrm{f}$	$n(\mathrm{B})_\mathrm{i} - x_\mathrm{f}$	x_f	x_f

8) Si la transformation était totale, l'avancement atteindrait $x_{\max}$, valeur pour laquelle le réactif limitant est épuisé. Avec les valeurs non arrondies, $n(\mathrm{B})_\mathrm{i} = 0{,}1095\,\mathrm{mol}$ est très légèrement inférieure à $n(\mathrm{A})_\mathrm{i} = 0{,}1102\,\mathrm{mol}$: $x_{\max} = n(\mathrm{B})_\mathrm{i}$, et $n(\mathrm{C})_{\max} = x_{\max}$.

$$m_{\max} = x_{\max} \times M_\mathrm{C} = n(\mathrm{B})_\mathrm{i} \times M_\mathrm{C} = \frac{1{,}02 \times 10{,}0}{93{,}13} \times 135{,}17 \qquad \boxed{m_{\max} = 14{,}8\,\mathrm{g}}$$

(Calculer avec $n(\mathrm{A})_\mathrm{i}$ donne $14{,}9\,\mathrm{g}$: l'écart vient seulement des arrondis, les deux quantités étant égales à trois chiffres significatifs.)

9) Le rendement est le quotient de la masse réellement obtenue par la masse maximale :

$$r = \frac{m_\mathrm{C}}{m_{\max}} = \frac{8{,}70}{14{,}80} \approx 0{,}588 \qquad \boxed{r \approx 0{,}59\text{, soit environ } 59\,\%}$$

10) Il suffit de reporter la dernière ligne du tableau (question 7) dans la définition de Q_r :

$$\boxed{Q_{\mathrm{r,f}} = \frac{x_\mathrm{f} \times x_\mathrm{f}}{(n(\mathrm{A})_\mathrm{i} - x_\mathrm{f})\,(n(\mathrm{B})_\mathrm{i} - x_\mathrm{f})} = \frac{x_\mathrm{f}^2}{(n(\mathrm{A})_\mathrm{i} - x_\mathrm{f})\,(n(\mathrm{B})_\mathrm{i} - x_\mathrm{f})}}$$

11) D'après le tableau, x_f est la quantité d'acétanilide recueillie :

$$x_\mathrm{f} = n(\mathrm{C})_\mathrm{f} = \frac{m_\mathrm{C}}{M_\mathrm{C}} = \frac{8{,}70}{135{,}17} = 6{,}44 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol}$$

$$Q_{\mathrm{r,f}} = \frac{(6{,}44 \times 10^{-2})^2}{(0{,}1102 - 0{,}0644)(0{,}1095 - 0{,}0644)} \qquad \boxed{Q_{\mathrm{r,f}} \approx 2{,}0}$$

(calcul mené avec les valeurs non arrondies). $Q_{\mathrm{r,f}} = K = 2{,}0$: **l'état d'équilibre est atteint** ; le système n'évolue plus, bien que les réactifs ne soient pas épuisés. C'est ce qui limite le rendement du protocole 1.

12) La température étant la même, K garde sa valeur. Les deux protocoles agissent sur les quantités

de matière, de façon à retarder le moment où Q_r rejoint K.

- **Protocole 2** : l'eau D, entraînée par les vapeurs du solvant (cyclohexane ou toluène), est piégée dans le tube de l'appareil de Dean-Stark dès qu'elle apparaît ; le numérateur de Q_r demeure petit et $Q_r < K$ en permanence : la transformation se poursuit vers la formation de C jusqu'à ce que l'aniline soit presque entièrement consommée. Le rendement atteint 0,97.
- **Protocole 3** : avec deux fois plus d'acide éthanoïque, A devient le réactif en excès. À avancement égal, le produit $n(\text{A}) \times n(\text{B})$ au dénominateur augmente et Q_r diminue : l'égalité $Q_r = K$ n'est atteinte que pour un avancement final plus grand. Le rendement, calculé par rapport à l'aniline devenue nettement limitante, passe à 0,76.

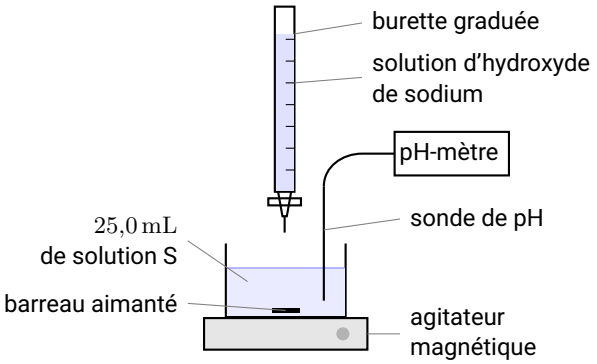
Retirer un produit (protocole 2) ou mettre un réactif en excès (protocole 3) repousse l'état final vers les produits, d'où un meilleur rendement.

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

4 points

1) Le schéma doit faire apparaître :

- la burette graduée contenant la solution titrante d'hydroxyde de sodium (C_b) ;
- le bécher contenant le prélèvement de $25{,}0\,\text{mL}$ de solution S et un barreau aimanté ;
- l'agitateur magnétique ;
- la sonde de pH plongée dans le mélange, reliée au pH-mètre.



2) Diagramme de prédominance du couple NH_4^+/NH_3 : en dessous de $pK_A = 9{,}2$, c'est NH_4^+ qui domine ; au-dessus, c'est NH_3. On lit sur la figure 4 (à $\pm 0{,}1$ près) :

- au début ($V = 0$), $\text{pH} \approx 6{,}0 < 9{,}2$: **NH_4^+ prédomine** ;
- à la fin ($V = 20\,\text{mL}$), $\text{pH} \approx 11{,}0 > 9{,}2$: **NH_3 prédomine**.

3) L'espèce majoritaire du couple est passée de la forme acide NH_4^+ à la forme basique NH_3 au fil des ajouts d'ions hydroxyde : des ions ammonium ont été consommés et de l'ammoniac s'est formé, conformément à l'équation de la réaction support. La réaction support a donc bien eu lieu.

4) La quantité d'ions ammonium titrés se déduit du volume versé à l'équivalence V_E, que l'on situe sur une courbe pH-métrique grâce à la brusque variation de pH qui l'accompagne (tangentes parallèles, ou pic de la courbe dérivée). La figure 4 ne montre qu'une montée progressive, sans saut net : impossible d'en tirer une valeur fiable de V_E.

5) Les deux simulations portent sur le même volume ($10{,}0\,\text{mL}$) ; ce qui diffère, ce sont les concentrations des deux solutions (dosée et versée), multipliées par 200 dans la figure 6. Seule la figure

6 présente un saut de pH net vers $10\,\text{mL}$. Il faut donc **augmenter la concentration de la solution titrée et celle de la solution titrante**.

6) Par exemple :

- diluer beaucoup moins l'engrais (par exemple 20 fois au lieu de $1\,000$ fois), pour titrer une solution nettement plus concentrée en ions ammonium ;
- remplir la burette d'une soude plus concentrée (de l'ordre de $0{,}1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), pour que le volume équivalent reste mesurable avec la burette (ni trop petit, ni supérieur à sa contenance).

Il faut agir sur les deux à la fois : en concentrant une seule solution, on obtiendrait un volume à l'équivalence minuscule ou démesuré.

7) Sur la figure 6, le saut de pH va d'environ 10,5 à 12,4 ; le pH à l'équivalence, au milieu du saut, vaut $\text{pH}_\text{E} \approx 11{,}4$ (lecture entre 11 et 12 acceptée). L'indicateur convenable est celui dont la zone de virage contient pH_E et se trouve dans le saut de pH : c'est le **jaune d'alizarine R** ($10{,}1$ à $12{,}0$). Il passe du jaune au rouge à l'équivalence. La phénolphtaléine et la thymolphtaléine changeraient de teinte avant l'équivalence, le bleu de bromothymol bien avant.