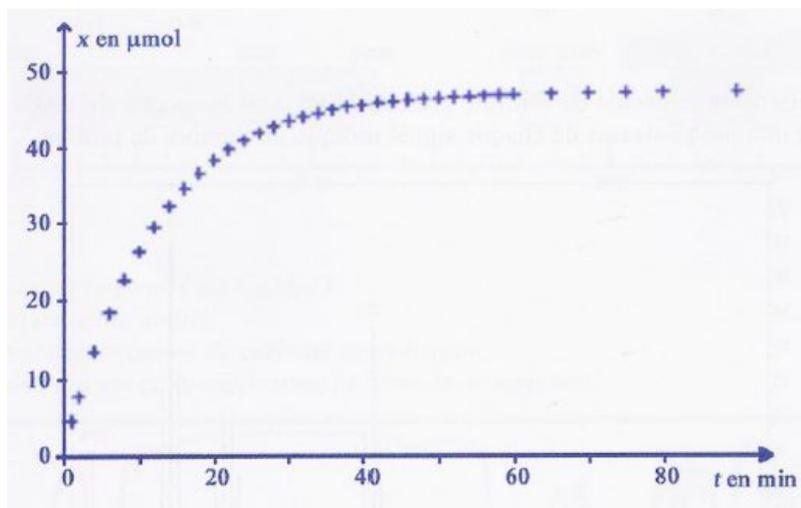


EXERCICES DE REVISIONS : CHIMIE

Cinétique.

Les ions iodure I^- réagissent avec les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$. L'équation associée à la réaction s'écrit: $2I^-(aq) + S_2O_8^{2-}(aq) \rightarrow I_2(aq) + 2SO_4^{2-}(aq)$

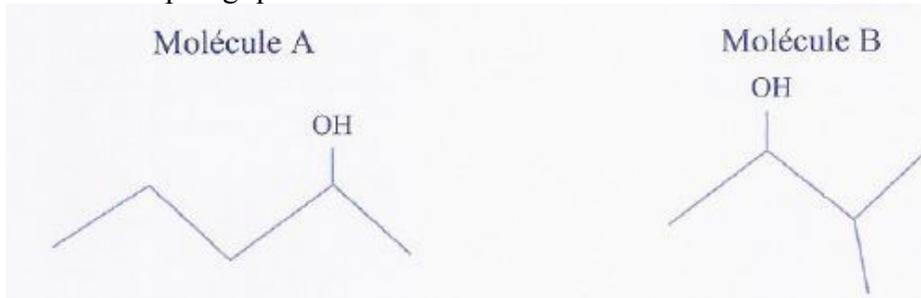
A $t = 0$, on réalise un mélange réactionnel S à partir d'une quantité de matière d'ions iodure $n_1 = 5,0 \cdot 10^{-3}$ mol et d'un volume $V_2 = 10,0$ mL de solution aqueuse de peroxydisulfate de sodium ($2Na^+(aq) + S_2O_8^{2-}(aq)$) de concentration molaire en soluté apporté $C_2 = 5,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹. La courbe ci-dessous représente l'évolution de l'avancement x en fonction du temps t .



- Si la température augmente, la valeur de l'avancement maximal X_{\max} sera plus importante.
- Pour obtenir, à l'instant $t = 10$ min, un avancement x égal à $0,015$ mol, on peut utiliser un catalyseur.
- Le temps de demi-réaction est égal à environ 5 minutes.
- A l'instant $t = 20$ minutes, la quantité de matière restante en ions peroxydisulfate est égale à environ $12 \mu\text{mol}$.

Isomères :

Les formules topologiques de deux molécules A et B sont données ci-dessous.



- La formule brute de la molécule A est : $C_5H_{11}O$.
- La molécule B est un isomère de la molécule A.
- La molécule A ne possède pas de diastéréoisomères.

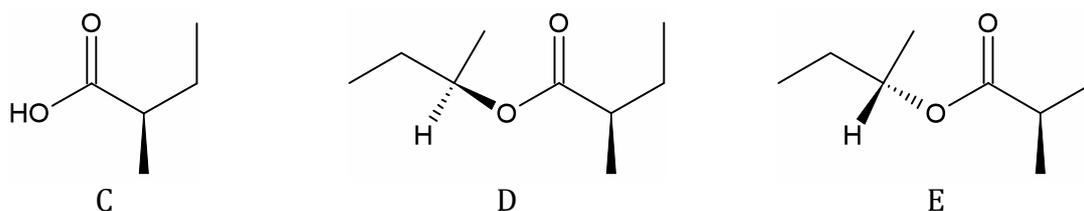
Stéréoisomérisation

Les molécules sont données en fin d'exercice.

La séparation d'un mélange d'énantiomères est un problème important dans de nombreux domaines comme la médecine ou encore la parfumerie, où les énantiomères peuvent avoir des effets très différents.

Un chimiste veut séparer un mélange des deux énantiomères A et B du butan-2-ol. Pour cela il envisage la réaction réversible de l'alcool avec un seul des énantiomères de l'acide carboxylique C. Les deux produits D et E obtenus sont ensuite séparés.

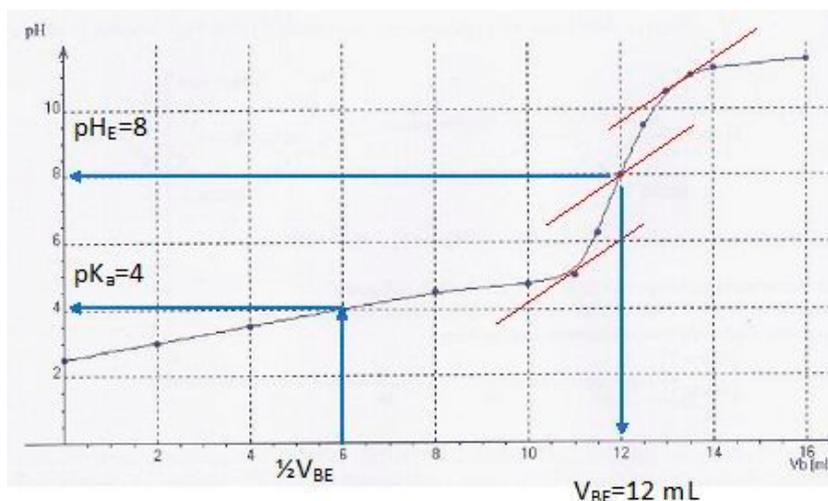
- 1) Expliquer en quelques lignes pourquoi dans un environnement chiral (comme le site actif d'un récepteur biologique spécifique) les énantiomères d'une molécule peuvent avoir des effets différents.
- 2) Dessiner le butan-2-ol en écriture topologique et donner sa formule semi-développée.
- 3) Donner la classe de cet alcool.
- 4) Il y a 5 groupes de protons isochrones dans le butan-2-ol. Les nommer de A à E sur la formule semi-développée de la question 2/ et associer chacun d'eux aux signaux du spectre de la figure 2 en justifiant brièvement.
- 5) Nommer l'acide carboxylique C.
- 6) Qu'est-ce qu'un atome de carbone asymétrique ?
- 7) Indiquer le (ou les) atome(s) de carbone asymétrique du butan-2-ol à l'aide d'un astérisque.
- 8) Définir ce que sont deux espèces chimiques énantiomères.
- 9) Représenter les deux énantiomères A et B du butan-2-ol. Que peut-on dire de leurs propriétés physiques ? La réaction du mélange racémique de butan-2-ol avec C donne les produits D et E.
- 10) Définir un mélange racémique.
- 11) Quelle relation d'isomérisme relie D et E ? Justifier.
- 12) Que peut-on dire de leurs propriétés physiques ?
- 13) A quelle famille chimique appartiennent les molécules D et E ?
- 14) Pour la réaction qui conduit à D et E, on utilise un montage de *chauffage à reflux*. Quel est l'intérêt de ce dispositif ?



Dosage

On désire doser l'acide ascorbique $C_6H_8O_6$ contenu dans un comprimé de vitamine C. On écrase un demi comprimé de vitamine C dans un mortier. On introduit la poudre dans une fiole jaugée de 100 mL, on complète avec de l'eau distillée, on obtient la solution S. On prélève 10 mL de la solution S que l'on dose avec une solution d'hydroxyde de potassium ($K^+(aq) + HO^-(aq)$) de concentration molaire $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

La courbe de ce titrage pH-métrique est représentée ci-dessous, où V_b est le volume d'hydroxyde de potassium versé.



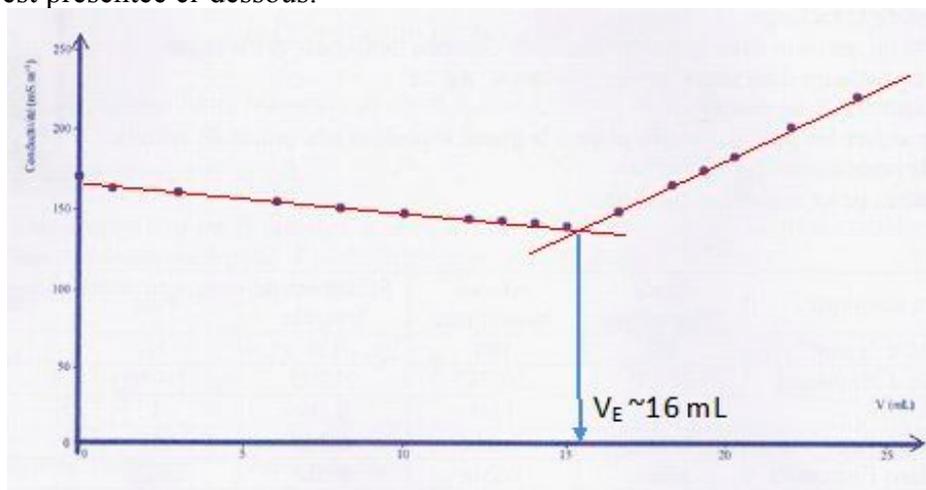
Données : couples acide/base intervenant au cours du dosage: $C_6H_8O_6(aq) / C_6H_7O_6^-(aq)$ et $H_2O(l)/HO^-(aq)$; masse molaire moléculaire de $C_6H_8O_6$: $M = 176 \text{ g/mol}$.

- La valeur du pK_a du couple auquel appartient l'acide ascorbique est voisine de 4.
- L'acide ascorbique est un acide fort.
- Un comprimé contient plus de 250 mg de vitamine C.

Conductimétrie

La concentration molaire en ions chlorure Cl^- peut être déterminée à l'aide d'un dosage conductimétrique. Un volume de la solution à doser est prélevé avec une pipette jaugée. Lors de l'ajout d'une solution de nitrate d'argent ($Ag^+(aq)+NO_3^-(aq)$) de concentration connue, la conductivité du mélange est mesurée.

La réaction support de cette transformation chimique est : $Ag^+(aq)+Cl^-(aq)\sim AgCl(s)$.
L'évolution de la conductivité en fonction du volume de solution de nitrate d'argent introduit est présentée ci-dessous.



- Avant le volume équivalent, l'une des raisons expliquant la diminution de la conductivité du mélange est la formation du précipité de chlorure d'argent $AgCl(s)$.
- Le volume équivalent de ce dosage est environ égal à 16 mL.
- La conductivité du mélange croît après le volume équivalent car il y a de plus en plus d'ions chlorure dans le mélange.
- Un dosage pH-métrique peut être utilisé pour déterminer la concentration molaire en ions chlorure.

Dosage par spectrophotométrie

Sur l'étiquette d'une bouteille de sirop de menthe, on peut lire les indications suivantes : Sucre, eau, sirop de glucose-fructose, arôme naturel de menthe, colorants : E102- E131.

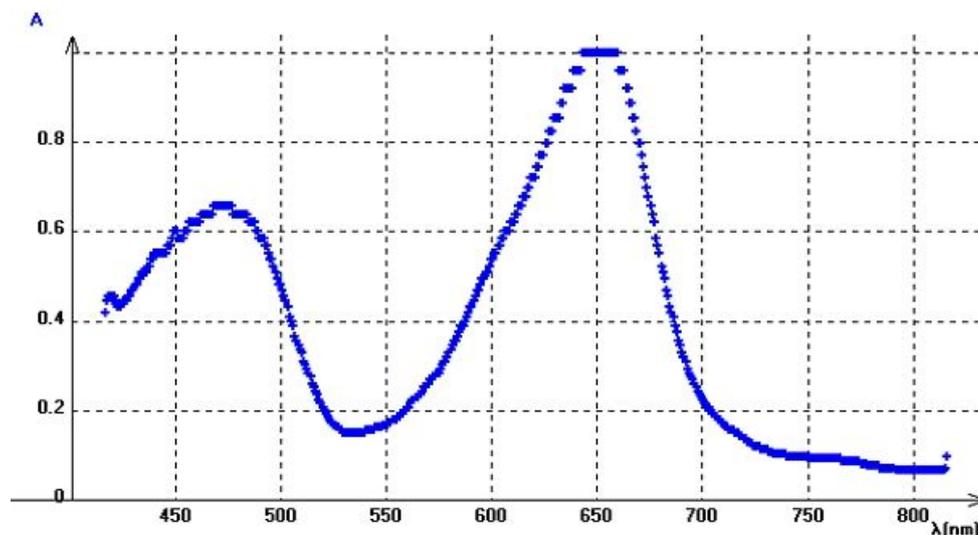
L'objectif de cet exercice est de déterminer la concentration en colorants jaune de tartrazine (E102) et bleu de patenté (E131) dans un sirop de menthe.

Pour déterminer la concentration en colorant jaune et en colorant bleu dans le sirop, on réalise les expériences suivantes à partir du sirop de menthe **dilué dix fois**, d'une solution de tartrazine à $2,00 \times 10^{-2} \text{ g.L}^{-1}$ et d'une solution de bleu patenté à $1,00 \times 10^{-2} \text{ g.L}^{-1}$.

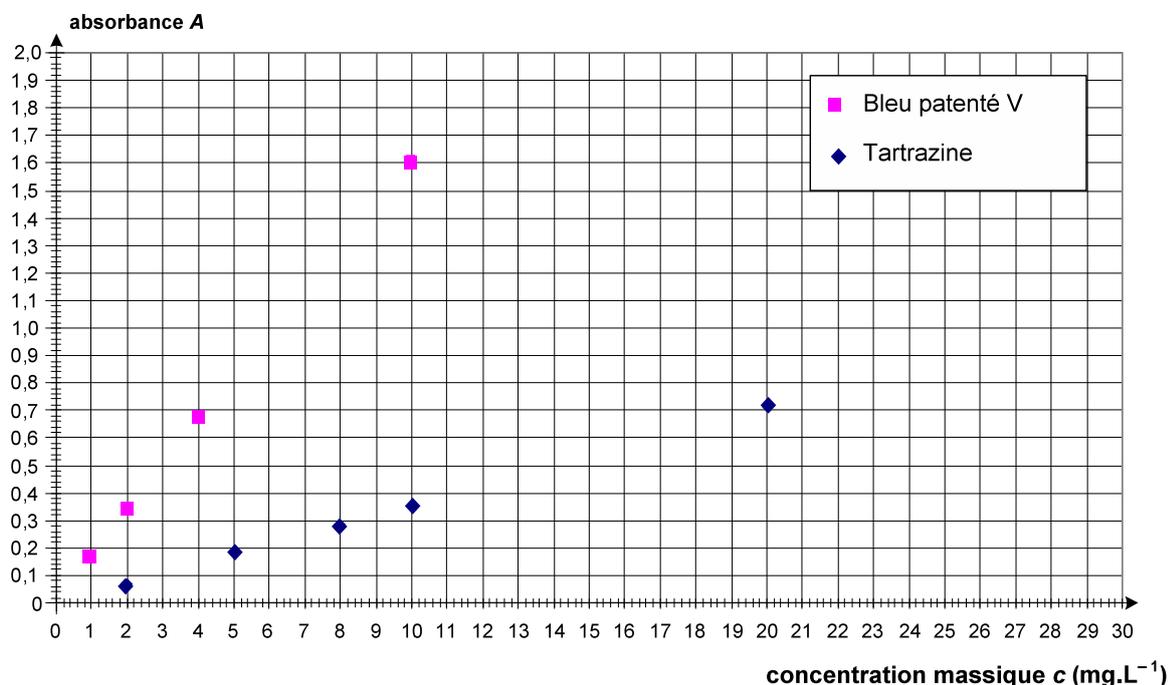
À l'aide d'un spectrophotomètre, on obtient les courbes donnant l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ pour les trois solutions. Les courbes obtenues sont représentées ci-dessous. Pour les trois courbes, la grandeur portée en abscisse est la longueur d'onde en nm.

On réalise ensuite une échelle de teintes à partir des solutions de colorants. On mesure l'absorbance de chaque solution à l'aide du spectrophotomètre en se plaçant à la longueur d'onde $\lambda_1 = 450 \text{ nm}$ pour la tartrazine et à la longueur d'onde $\lambda_2 = 640 \text{ nm}$ pour le bleu patenté V.

On obtient les graphiques $A = f(\lambda)$ représentés ci-après pour chaque colorant alimentaire, c étant la concentration massique exprimée en mg.L^{-1}



- 1) Pourquoi choisit-on de se placer à la longueur d'onde $\lambda = 450 \text{ nm}$ plutôt que 420 nm pour réaliser le dosage par étalonnage de la tartrazine dans le mélange?
- 2) À partir des graphiques fournis, déterminer la concentration massique en colorants jaune et bleu dans le sirop dilué. On fera apparaître clairement les constructions sur graphiques correspondant.
- 3) En déduire les concentrations massiques en colorant tartrazine c_{mT} et en colorant bleu patenté c_{mB} dans le sirop.

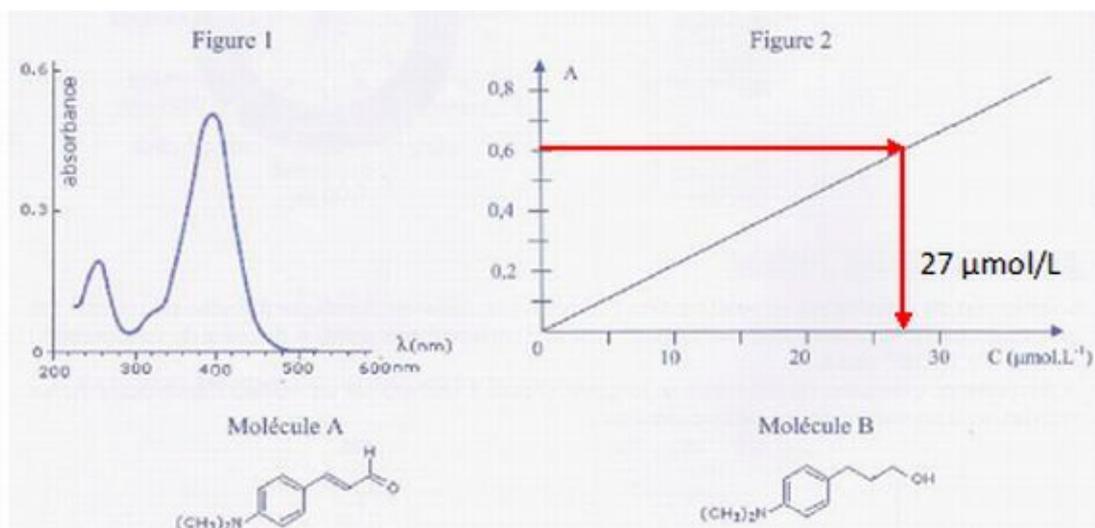


Spectroscopie UV visible :

L'étude spectroscopique UV-visible d'une solution contenant la molécule A conduit au spectre de la figure 1. La concentration molaire est $c = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$.

A température constante, on trace la courbe d'étalonnage (Figure 2) de cette solution pour une lumière de longueur d'onde λ . Les grandeurs physiques absorbance A et concentration

molaires c sont liées par la loi de Beer-Lambert $A = \epsilon.l.c$ où ϵ est le coefficient d'extinction molaire et l la largeur de la cuve.



- La courbe d'étalonnage a été faite à la longueur d'onde $\lambda_{\max} = 395$ nm.
- Si la largeur l de la cuve du spectroscope double, la valeur du coefficient directeur de la courbe d'étalonnage double.

Une transformation chimique de la molécule A conduit en plusieurs étapes à la molécule B.

- Le spectre UV-visible d'une solution de la molécule B - non représenté - montre un pic correspondant à un maximum d'absorption à 460 nm.

Soit S_0 une solution aqueuse de la molécule A de concentration molaire c_0 . Par dilution, on prépare une solution S_1 : 10 mL de solution S_0 sont introduits dans une fiole jaugée de 100 mL et la fiole jaugée est complétée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Dans les conditions opératoires utilisées pour la courbe d'étalonnage, l'absorbance de S_1 est mesurée : $A_s = 0,60$.

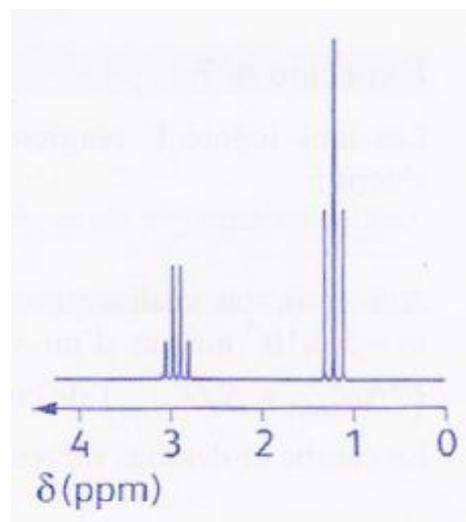
- La concentration de la solution S_0 est égale à $2,7 \cdot 10^{-4}$ mol / L.

RMN du proton.

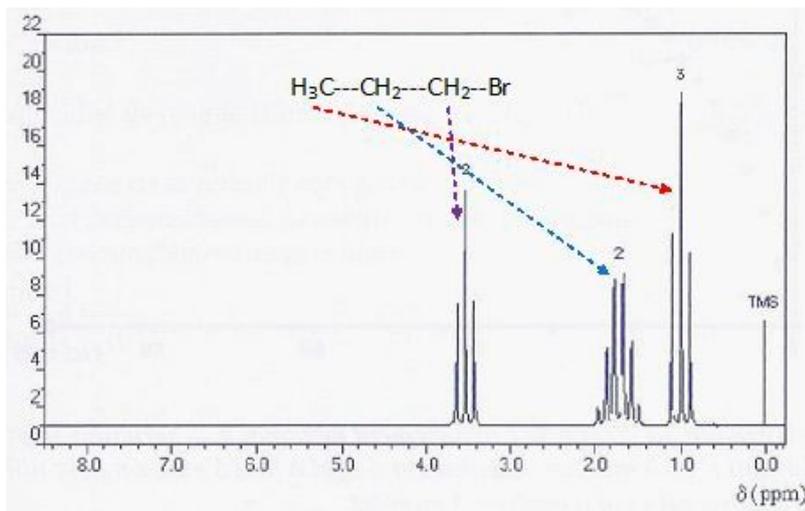
Le spectre de RMN d'une molécule de formule brute C_3H_5BrO est représenté ci-dessous.

- Il y a sept groupes d'atomes d'hydrogène équivalents dans la molécule.
- Le signal situé à 2,93 ppm est un quintuplet.
- Les protons du signal situés à 1,24 ppm sont voisins de deux protons.
- La formule semi-développée de la molécule étudiée est $CH_3-CO-CH_2-Br$.

On cherche à identifier une molécule de formule brute C_3H_7Br dont le spectre de RMN est représenté ci-dessous. Le nombre indiqué au-dessus de chaque signal indique un nombre de protons.



Donnée : l'électronégativité du brome est supérieure à celle du carbone.

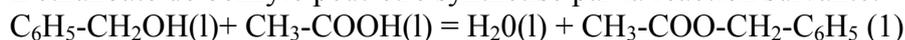


- a) Il y a trois groupes de protons équivalents.
- b) Le signal de déplacement chimique $J = 1,7$ ppm correspond à des protons possédant six voisins.
- c) Les protons situés sur le carbone voisin de l'atome de brome génèrent le signal de déplacement chimique $J = 3,5$ ppm.
- d) Cette molécule est du 1-bromobutane.

Ester.

Les esters sont responsables du goût et de l'odeur agréable de nombreux fruits et fleurs ainsi que de parfums artificiels. Ainsi l'éthanoate de benzyle a l'odeur "fleurie" du jasmin.

L'éthanoate de benzyle peut-être synthétisé par la réaction suivante:



Protocole pour la synthèse de l'éthanoate de benzyle :

Introduire dans un ballon, avec précaution, 18,0 g d'acide éthanoïque CH_3-COOH , 10,8 g d'alcool benzylique $C_6H_5-CH_2OH$, 3 gouttes d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce.

Chauffer le mélange à ébullition douce pendant 30 minutes environ avec le montage à reflux. Laisser refroidir le mélange.

Introduire 50 mL environ d'une solution saturée de chlorure de sodium et mélanger.

Transvaser ce mélange dans une ampoule à décanter. Agiter. Laisser décanter les deux phases.

Après avoir séparé les phases, introduire dans la phase organique une pointe de spatule de sulfate de magnésium : un desséchant.

Après filtration, peser la phase organique.

Espèce chimique	acide éthanoïque	Alcool benzylique	Ethanoate de benzyle	eau	eau salée
masse molaire (g/mol)	60	108	150	18	
Température ébullition °C	118	205	215	100	
Densité	1,05	1,04	1,06	1	1,25
Solubilité dans l'eau	totale	faible	faible		totale
Solubilité dans l'eau salée	totale	faible	nulle	totale	

- a) L'utilisation du montage à reflux permet de dire que cette réaction n'est pas totale.
- b) La phase organique dans l'ampoule à décanter se trouve au-dessus.
- c) L'eau salée facilite la séparation entre les deux phases.

Lors d'un essai, la masse obtenue d'éthanoate de benzyle est égale à 7,5 g.

- d) Le rendement de cette transformation chimique est égal à 50%.