

BACCALAURÉAT TECHNOLOGIQUE -- SESSION 2007
SÉRIE SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LABORATOIRE
SPÉCIALITÉ : CHIMIE DE LABORATOIRE ET DE PROCÉDÉS INDUSTRIELS

Épreuve : PHYSIQUE - CHIMIE

CHIMIE

Durée 3 h

Coefficient 4

CALCULATRICE AUTORISÉE

ANALYSE D'UNE EAU MINÉRALE

Données (à 25 °C)

- pK_a du dioxyde de carbone : $pK_{a1}(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-) = 6,3$; $pK_{a2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$
- $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$
- $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$
- Produit ionique de l'eau : $pK_e = 14,0$
- $pK_d([\text{CaY}]^{2-}) = 10,7$; $pK_d([\text{MgY}]^{2-}) = 8,7$
- Masses molaires atomiques ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) :

H	C	O	Mg	Ca
1,0	12,0	16,0	24,3	40,1

L'étiquette d'une bouteille d'eau minérale donne les informations suivantes :

Ion hydrogénocarbonate HCO_3^- : $403 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Ion calcium : $486 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Ion magnésium : $84 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

1. Dosage de l'ion hydrogénocarbonate

On dose un volume $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de cette eau minérale par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_0 = 0,0150 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et en présence de vert de bromocrésol. Le volume de solution versé à l'équivalence est $V_0 = 8,75 \text{ mL}$.

1.1. Sur un axe gradué en pH, placer les domaines de prédominance des espèces acido-basiques de l'ion hydrogénocarbonate. Cet ion est-il un acide, une base ou un ampholyte ? Justifier.

1.2. Écrire l'équation de la réaction du dosage.

1.3. Exprimer la constante K d'équilibre de cette réaction en fonction des concentrations molaires. Calculer sa valeur et conclure.

1.4. Calculer la concentration molaire C_1 de l'eau minérale en ions hydrogénocarbonate puis la concentration massique C_{m1} des ions hydrogénocarbonate et la comparer à l'indication de l'étiquette.

2. Dosage complexométrique des ions calcium et magnésium par l'EDTA

Ces ions sont dosés par une solution aqueuse d'EDTA de concentration $C_3 = 0,0100 \text{ mol.L}^{-1}$. L'espèce complexante sera noté Y^{4-} .

Ce dosage est réalisé en milieu tamponné ($\text{pH} = 9,2$) et l'équivalence est détecté à l'aide de l'indicateur coloré Noir Ériochrome T (NET). Dans ces conditions, les deux ions Ca^{2+} et Mg^{2+} sont dosés simultanément. On prélève un volume $V_2 = 20,0 \text{ mL}$ d'eau minérale. Le volume versé à l'équivalence est $V_3 = 30,5 \text{ mL}$.

2.1. M^{2+} représente indifféremment l'ion Ca^{2+} ou l'ion Mg^{2+} . Écrire l'équation de la réaction de dosage de l'ion M^{2+} par l'EDTA.

2.2. Calculer la concentration molaire totale C_2 en ions calcium et magnésium de cette eau minérale. Comparer vos résultats avec l'indication de l'étiquette.

2.3. La solution tampon utilisée ($\text{pH} = 9,2$) est un tampon ammoniacal.

2.3.1. Donner les propriétés d'une solution tampon.

2.3.2. On désire préparer cette solution tampon à partir d'une solution aqueuse (S) d'ammoniac de concentration molaire $C_S = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$. On dispose :

- d'une solution d'hydroxyde de sodium à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$
- d'une solution de chlorure d'ammonium à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$
- d'une solution d'éthanoate de sodium à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$

Indiquer, en justifiant, la solution à utiliser et le volume V de cette solution que l'on doit ajouter à un volume V_S égal à $1,0 \text{ L}$ de la solution (S) pour obtenir la solution tampon de pH égal à $9,2$.

DATATION AU CARBONE 14

Données

Élément	B	C	N	O	F
Numéro atomique (Z)	5	6	7	8	9

Dans la nature, l'élément carbone possède deux noyaux isotopes de nombre de masse 12 et 14.

1. Expliquer pourquoi les noyaux $^{12}_6\text{C}$ et $^{14}_6\text{C}$ sont appelés isotopes. Donner leur composition.

2. Le carbone 14 est radioactif β^- .

2.1. Préciser la nature de la particule émise au cours de la radioactivité β^- .

2.2. Écrire l'équation de la réaction de désintégration radioactive du carbone 14.

3. On note N le nombre de noyaux radioactifs présents à l'instant t dans un échantillon et N_0 le nombre de noyaux radioactifs à l'instant $t = 0$.

On rappelle la loi de décroissance radioactive : $N = N_0 \times e^{-\lambda t}$ où λ est la constante radioactive du carbone 14.

L'activité A d'un échantillon radioactif est le nombre de désintégrations qu'il produit par unité de

temps soit $A = - \frac{dN}{dt}$.

Montrer que l'activité est proportionnelle au nombre de noyaux N : $A = \lambda N$.

4. La période radioactive T du carbone 14 est égale à $5,73 \times 10^3$ ans.

4.1. Définir la période radioactive.

4.2. Montrer que $\lambda T = \ln 2$. Calculer λ pour le carbone 14, en indiquant l'unité.

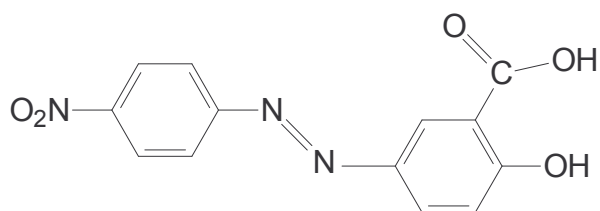
5. Dans un organisme vivant, un équilibre s'installe entre le carbone 14 absorbé et celui qui est rejeté dans l'air atmosphérique. À la mort de l'être vivant, l'absorption cesse, ce qui entraîne une décroissance de la radioactivité en carbone 14.

L'analyse d'un échantillon d'ossements découverts sur un site archéologique, permet de mesurer une activité exactement 4 fois plus faible que celle mesurée sur la même masse d'os d'un être vivant.

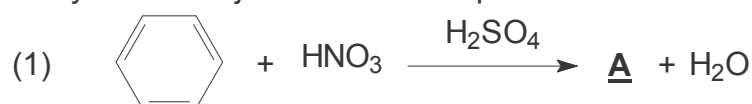
Calculer l'âge de ces ossements.

SYNTHÈSE DU JAUNE D'ALIZARINE

Le jaune d'alizarine est une molécule halochromique, c'est-à-dire capable de changer de couleur en fonction du pH d'une solution : c'est un indicateur coloré. Sa formule semi-développée est :



La synthèse du jaune d'alizarine peut se faire selon les étapes suivantes :

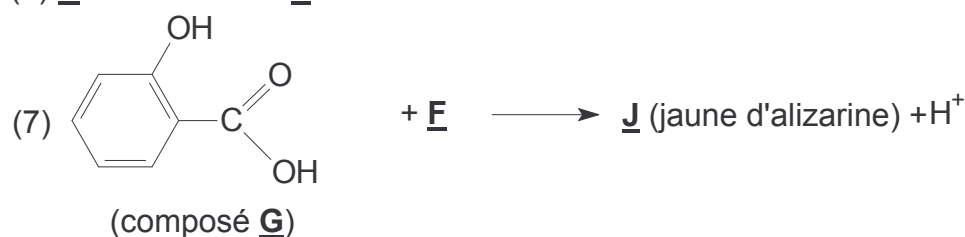


(2) La réduction de **A** par le dihydrogène en présence de catalyseur donne **B**, le cycle aromatique n'étant pas touché.

(3) L'acylation de **B** par l'anhydride éthanoïque fournit **C**.

(4) La nitration de **C** conduit à **D** et à **D'**.

(5) L'hydrolyse de **D** en milieu basique donne **E** :



1. Synthèse de **E**

1.1. Donner le nom de **E** en nomenclature systématique.

1.2. Pour les étapes (2), (3), (4) et (5), écrire les équations des réactions mises en jeu.

1.3. Pour la réaction de l'étape (2), indiquer la formule et le nom d'un catalyseur possible.

1.4. Donner la formule semi-développée de **D'**.

1.5. Indiquer le rôle des réactions des étapes (3) et (5) lors de la synthèse de **E**.

2. Synthèse du colorant

2.1. Donner le nom de **G** en nomenclature officielle.

2.2. Indiquer comment se nomment les réactions (6) et (7).

2.3. Donner la formule semi-développée de **F**.

2.4. Écrire l'équation de la réaction (6) ; préciser les conditions opératoires.

2.5. Préciser le type de la réaction mise en jeu lors de l'étape (7) en choisissant deux mots parmi les suivants : oxydation, substitution, addition, électrophile, nucléophile.

DÉTERMINATION D'UNE STRUCTURE

Données :

Élément	C	H	O
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	12,0	1,0	16,0
Numéro atomique	6	1	8

Un composé organique inconnu **X** a pour formule brute C_xH_yO_z.

Sa masse molaire est de 114,0 g.mol⁻¹.

L'analyse élémentaire de **X** donne une composition massique de 8,8 % en hydrogène et de 63,1 % en carbone.

1. Déterminer la formule brute de **X**.
2. Recherche de la formule semi-développée de **X**.

Les tests suivants sont réalisés :

(1) **X** décolore l'eau de dibrome.

(2) Sur le spectre infrarouge de **X**, on repère notamment un groupe fonctionnel présentant un pic fort à 1710 cm⁻¹ et une bande très large entre 2500 cm⁻¹ et 3200 cm⁻¹.

(3) Par coupure oxydante, une mole de **X** donne une mole d'acide éthanoïque et une mole d'acide 2-méthylpropanedioïque.

- 2.1. Préciser l'information que l'on peut déduire du test au dibrome.
- 2.2. Indiquer le nom du groupe fonctionnel repéré en spectroscopie infrarouge.
- 2.3. Donner les formules semi-développées de l'acide 2-méthylpropanedioïque et de l'acide éthanoïque.
- 2.4. Montrer que la formule semi-développée de **X** est :
$$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COOH}$$

3. Stéréoisomérisation de **X**.

- 3.1. Représenter la formule semi-développée de la molécule **X**, en configuration Z.
- 3.2. Donner la définition d'un atome de carbone asymétrique. Repérer l'atome de carbone asymétrique par un astérisque dans la formule semi-développée de **X** sur la formule représentée en 3.1.
- 3.3. Dessiner un des stéréoisomères de **X** en représentation de Cram.
- 3.4. Donner la configuration absolue de l'atome de carbone asymétrique de l'isomère représenté. Justifier la réponse.

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.

Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation.

Liaison	Espèce	Nature	Nombre d'onde cm ⁻¹	Intensité
O-H	Alcool libre	Valence	3590-3650	F ; fine
O-H	Alcool lié	Valence	3200-3600	F ; large
N-H 2 bandes	Amine primaire	Valence	3300-3500	m
N-H 1 bande	Amine secondaire	Valence		
C _{di} -H	Alcyne	Valence	≈ 3300	m ou f
C _{tri} -H	Alcène	Valence	3030-3100	m
C _{tri} -H	Aromatique	Valence	3000-3100	m
C _{tet} -H	Alcane	Valence	2850-3000	F
C _{tri} -H	Aldéhyde	Valence	2700-2900	m (2 bandes)
OH	Acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m ; large
C≡C	Alcyne	Valence	2100-2260	f
C=O	Aldéhyde et cétone	Valence	1650-1730 abaissement de 20 à 30 cm ⁻¹ si conjugaison	F
C=O	Acide carboxylique	Valence	1725-1700	F
C=C	Alcène	Valence	1620-1690	m
C=C	Aromatique	Valence	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
N-H amine	Amine	<i>Déformation</i>	1560-1640	F ou m
C _{tet} -H	Alcane	<i>Déformation</i>	1430-1480	F
C _{tet} -H (CH ₃)	Alcane	<i>Déformation</i>	1370-1390	F ; 2 bandes
C _{tet} -O	Alcool	Valence	1010-1200	F
C _{tet} -N	Amine	Valence	1020-1250	m
C _{tri} -H de -HC=CH- (<i>E</i>) (<i>Z</i>)	Alcène	<i>Déformation</i>	960-970	F
		<i>Déformation</i>	670-730	m
C _{tri} -H	Aromatique monosubstitué	<i>Déformation</i>	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C _{tri} -H	Aromatique 1,2-disubstitué	<i>Déformation</i>	735-770	F
	Aromatique 1,3-disubstitué	<i>Déformation</i>	750-800 et 680-720	F et m ; 2 bandes
	Aromatique 1,4-disubstitué	<i>Déformation</i>	800-860	F

F : fort ; m : moyen ; ;
f : faible

