

BACCALAURÉAT TECHNOLOGIQUE
STL - CHIMIE DE LABORATOIRE ET DE PROCÉDÉS INDUSTRIELS

ÉPREUVE DE CHIMIE

Durée de l'épreuve : 3 heures
Coefficient : 4

Le sujet comporte 5 pages numérotées de 1/5 à 5/5

L'usage de la calculatrice n'est pas autorisé

ÉTUDE D'UN ENGRAIS : LE NITRATE D'AMMONIUM

Les parties I et II forment deux exercices indépendants.

On veut déterminer la teneur totale en azote d'un engrais constitué de nitrate d'ammonium, NH_4NO_3 , en réduisant par l'aluminium les ions nitrate en ammoniac et en transformant les ions ammonium en ammoniac par action de l'hydroxyde de sodium (**partie I**).

Par chauffage, l'ammoniac formé se dégage alors dans une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4). L'excès d'acide est dosé par une solution d'hydroxyde de sodium (**partie II**).

PARTIE I - ÉTUDE DE LA TRANSFORMATION DES IONS NITRATE ET AMMONIUM EN AMMONIAC.

Données (à 25 °C)

Aluminium : $Z = 13$; $A = 27$

Constante d'acidité : $K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 10^{-9,2}$, soit $\text{p}K_a = 9,2$

Produit ionique de l'eau : $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$, soit $\text{p}K_e = 14,0$

Produit de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium, $\text{Al}(\text{OH})_3$: $K_s = 1,0 \times 10^{-32}$

Constante de dissociation du complexe $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$: $K_d = 1,0 \times 10^{-34}$

$\log 10^a = a$ et $\sqrt[3]{10^{-30}} = 10^{-10}$

1. L'aluminium et les ions aluminium(III)

1.1. Donner la composition de l'atome d'aluminium. Préciser sa configuration électronique dans son état fondamental.

1.2. Indiquer la place de l'aluminium dans la classification périodique (ligne et colonne).

1.3. Expliquer pourquoi l'aluminium donne des ions aluminium(III).

1.4. Une solution contient des ions aluminium(III) à la concentration C_{Al} égale à $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On y ajoute progressivement de l'hydroxyde de sodium sans augmentation notable du volume.

1.4.1. Écrire l'équation de la réaction de précipitation qui se produit alors.

1.4.2. Calculer la valeur du pH à partir duquel l'hydroxyde d'aluminium commence à précipiter.

1.4.3. En milieu suffisamment basique, on observe une disparition du précipité d'hydroxyde d'aluminium.

Expliquer le phénomène en écrivant une équation de réaction. Préciser le nom de l'espèce formée (en nomenclature officielle).

2. Étude de la réduction des ions nitrate en ammoniac.

2.1. Écrire la demi-équation électronique du couple $\text{NO}_3^-/\text{NH}_3$ en milieu basique.

2.2. Écrire la demi-équation électronique du couple $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-/\text{Al}$ en milieu basique.

2.3. En déduire l'équation de la réaction de l'aluminium avec les ions nitrate.

3. Transformation des ions ammonium en ammoniac

3.1. Tracer le diagramme de prédominance des espèces du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ en fonction du pH.

3.2. On mélange une solution contenant des ions ammonium avec une solution d'hydroxyde de sodium. Le pH mesuré est égal à 11,0 : indiquer quelle est alors l'espèce azotée prédominante et écrire l'équation de la réaction qui s'est produite.

PARTIE II – DÉTERMINATION DE LA TENEUR TOTALE EN AZOTE DANS L'ENGRAIS

Données (à 25 °C)

Constante d'acidité : $K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 10^{-9,2}$, soit $\text{p}K_a = 9,2$

Masse molaire de l'élément azote : $14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

10,0 mL d'une solution d'engrais à $8,00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ sont mélangés avec de l'aluminium en excès et de l'hydroxyde de sodium concentré. On admet que tous les ions (nitrate et ammonium) sont transformés en ammoniac, qui réagit ensuite totalement avec une solution d'acide sulfurique.

1. Étude de la solution d'acide sulfurique.

On utilise une solution d'acide sulfurique de concentration $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1.1. Écrire l'équation de dissolution de l'acide sulfurique, considéré comme un diacide fort.

1.2. Donner la concentration de la solution d'acide sulfurique en ions H_3O^+ puis calculer le pH de cette solution.

1.3. Vérifier que la quantité de matière d'ions H_3O^+ présents dans 50,0 mL de la solution d'acide sulfurique est de $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

2. Réaction de l'ammoniac avec l'acide sulfurique.

L'ammoniac produit à partir de l'engrais est dégagé dans 50,0 mL de la solution d'acide sulfurique précédente.

2.1. Écrire l'équation de la réaction de l'ammoniac avec les ions H_3O^+ .

2.2. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction. Conclure.

3. Dosage de l'excès d'acide.

Les ions H_3O^+ restants, après réaction avec l'ammoniac, sont dosés par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Le volume V_{eq} à l'équivalence est de 30,0 mL.

3.1. Écrire l'équation de la réaction de dosage.

3.2. Vérifier que la quantité de matière d'ions H_3O^+ n'ayant pas réagi avec l'ammoniac est de $3,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

3.3. En déduire la quantité de matière d'ammoniac provenant de l'engrais.

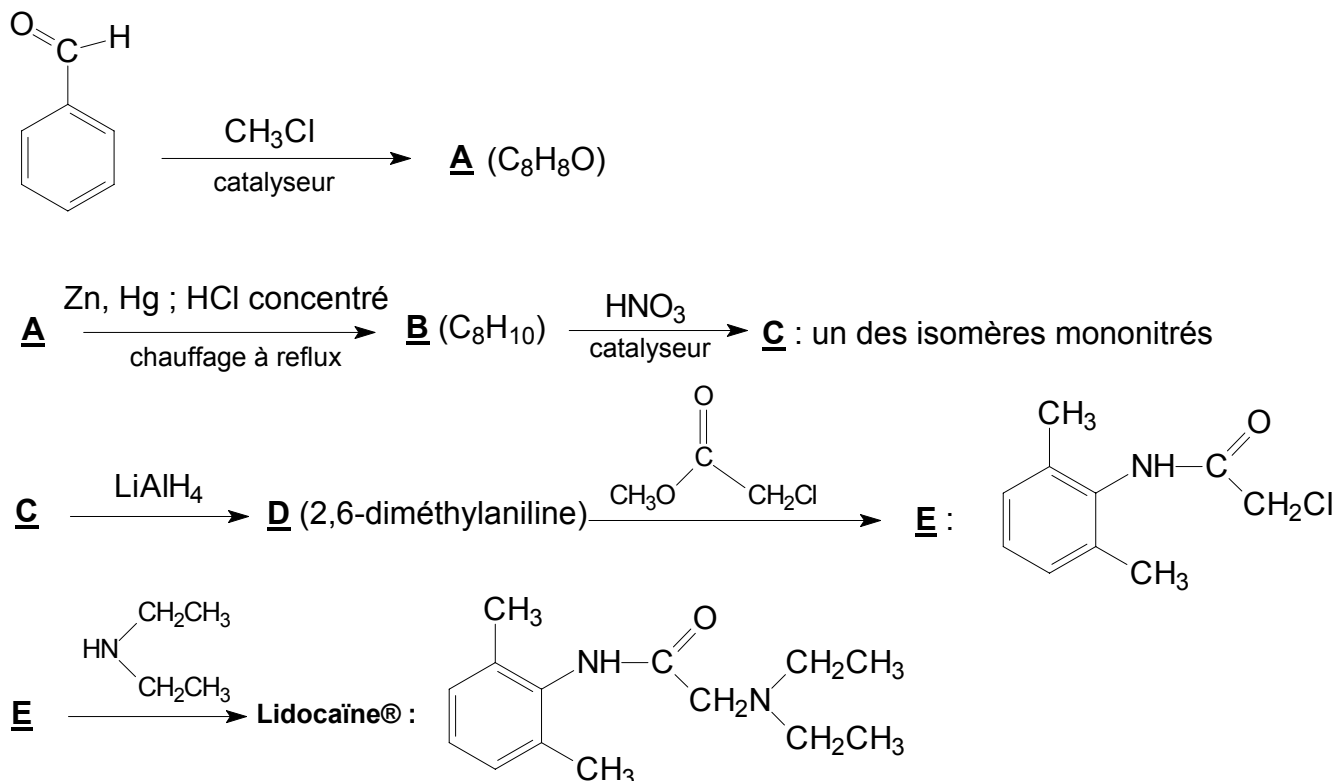
3.4. Calculer la masse d'azote contenue dans les 10,0 mL de la solution d'engrais utilisée.

3.5. En déduire la composition centésimale de l'engrais en élément azote.

SYNTHÈSE DE LA LIDOCAÏNE®

La lidocaïne® ou xylocaïne® est un anesthésique local utilisé couramment en chirurgie dentaire.

Dans le schéma réactionnel qui suit, on envisage de préparer ce composé à partir du benzaldéhyde en six étapes :



1. Donner la formule semi-développée de chacun des composés **A**, **B**, **C** et **D**.
2. Obtention du composé **A**.
 - 2.1. Écrire l'équation de la réaction permettant d'obtenir le composé **A** et donner la formule d'un catalyseur possible.
 - 2.2. Justifier l'orientation de la réaction.
3. La réaction de Clemmensen permet d'obtenir le composé **B**.
 - 3.1. Indiquer le rôle du zinc dans cette réaction.
 - 3.2. Nommer le composé **B**.
 - 3.3. Donner la formule semi-développée du composé **B'** que l'on obtiendrait en faisant réagir **A** avec le tétrahydroborate de sodium de formule NaBH_4 , après hydrolyse.
4. La nitration de **B** mène à un mélange d'isomères trisubstitués portant un seul groupement nitro.
 - 4.1. Donner la formule du catalyseur utilisé lors de cette réaction.
 - 4.2. Donner la formule et le nom de l'espèce l'électrophile impliquée dans cette réaction.
5. Pour préparer le 2-chloroéthanoate de méthyle (réagissant sur **D**), on réalise une estérification de l'acide 2-chloroéthanoïque avec le méthanol.
 - 5.1. Écrire l'équation de la réaction.
 - 5.2. Donner les caractéristiques principales de cette réaction.

6. Donner le nom du groupe fonctionnel formé lors de la synthèse du composé **E**.

7. La réaction de la diéthylamine avec **E** mène à la lidocaïne®.

7.1. Écrire l'équation de cette réaction.

7.2. Préciser à quel type de substituant appartient la diéthylamine dans cette synthèse de type Hofmann.

AUTOUR DU GLYCÉROL

Le glycérol est le propane-1,2,3-triol. On peut l'obtenir par saponification des triglycérides constituant les huiles végétales et les graisses animales mais on peut aussi réaliser sa synthèse industrielle à partir du propène.

Données

Élément	H	C	Cl
Numéro atomique	1	6	17

Les questions 1., 2. et 3. sont indépendantes.

1. Obtention du glycérol à partir d'un triglycéride

1.1. Donner la formule semi-développée de l'acide octadéc-9-énoïque, de formule brute $C_{18}H_{34}O_2$.

1.2. Donner la formule semi-développée du triglycéride obtenu à partir de glycérol et de l'acide octadéc-9-énoïque (que l'on pourra noter simplement R-COOH).

1.3. Écrire l'équation de la réaction de saponification de ce triglycéride.

1.4. Indiquer le nom général et l'utilisation courante du sel de sodium obtenu.

2. Étude de la première étape de la synthèse industrielle du glycérol à partir du propène.

La première étape de cette synthèse permet de former le 1-chloroprop-2-ène à partir du propène en présence de dichlore à 500 °C, par une réaction de substitution.

2.1. Représenter la formule semi-développée du composé **X** que l'on obtiendrait si la réaction du propène avec le dichlore était réalisée à froid.

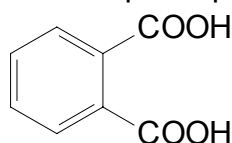
2.2. Donner la formule semi-développée du 1-chloroprop-2-ène.

2.3. **X** est-il un isomère du 1-chloroprop-2-ène ? Justifier la réponse.

2.4. Expliquer pourquoi **X** possède deux stéréoisomères. Représenter l'un d'eux en représentation de Cram et déterminer sa configuration absolue, en justifiant la réponse.

3. Une importante utilisation industrielle du glycérol.

On peut faire réagir le glycérol avec l'acide orthophtalique de formule semi-développée :



3.1. Donner précisément le type de polymérisation mise en jeu et préciser le groupement fonctionnel formé.

3.2. Indiquer le nom général du polymère obtenu.