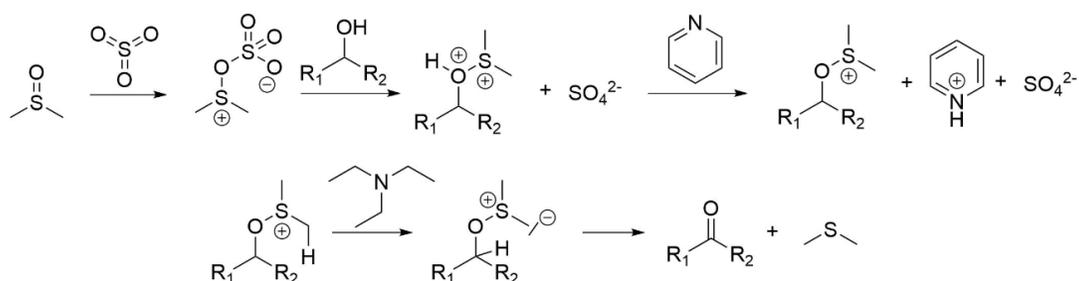


Le sujet comporte 26 questions pour un total de 69 points. Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

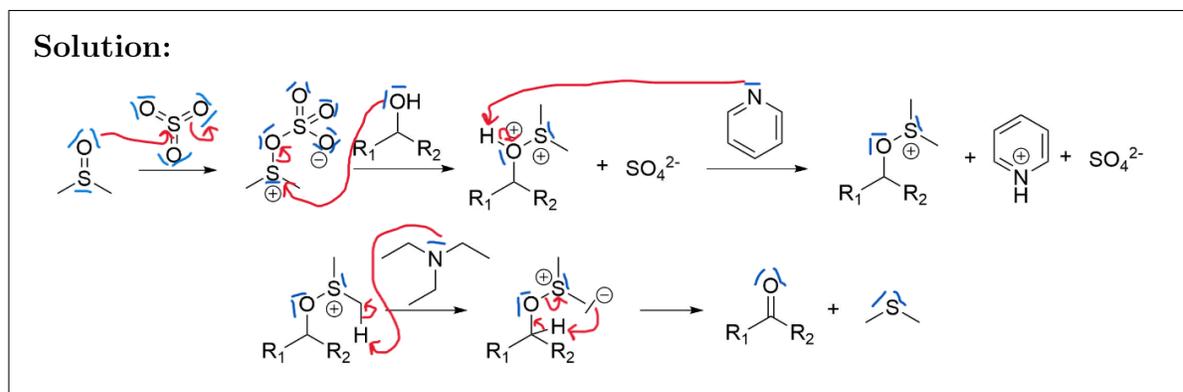
I) Oxydation des alcools activée par SO_3 [X PC 2018]

L'oxydation de Parikh-Doering est une réaction d'oxydation qui convertit les alcools en aldéhydes ou cétones. La réaction utilise le diméthylsulfoxyde (DMSO) comme oxydant activé par le trioxyde de soufre. Le mécanisme de la réaction est donné sur la figure 1.

Figure 1: Mécanisme de la réaction de Parikh-Doering.



1. Reproduire ce mécanisme sur la copie et le compléter en ajoutant les doublets non liants et les flèches courbes. (4)



2. Identifier le rôle de SO_3 dans ce mécanisme. (2)

Solution: Le SO_3 permet d'inverser la réactivité du DMSO. Il convertit ce composé, au départ nucléophile (cf première étape) en composé électrophile qui est alors attaqué par l'hydroxyle de l'alcool

3. Indiquer la propriété particulière que le soufre confère aux groupements alkyles en α (les groupements voisins) du soufre d'après ce mécanisme. (2)

Solution: La liaison C-H du groupe alkyle (ici un méthyle) lié au soufre voit son pK_A fortement baisser. Ainsi, la triéthylamine parvient à former le carbanion.

II) Les solutions aqueuses d'éthanolamine pour capturer le dioxyde de carbone [Centrale PC 2023]

Suivi par pressiométrie de la capture du dioxyde de carbone par une solution d'éthanolamine

La transformation chimique ayant lieu lors de la mise en contact du dioxyde de carbone et de l'éthanolamine est une transformation complexe. Pour la modéliser de manière simple, lorsque CO_2 est en défaut, il est communément admis que le système évolue pour conduire à la formation d'un carbamate. Ce qui peut être modélisé par la réaction d'équation suivante :

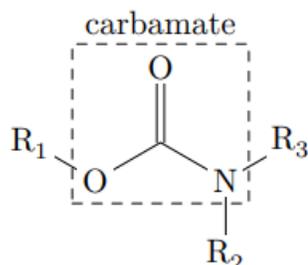
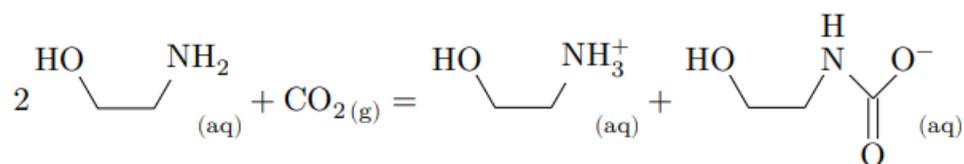
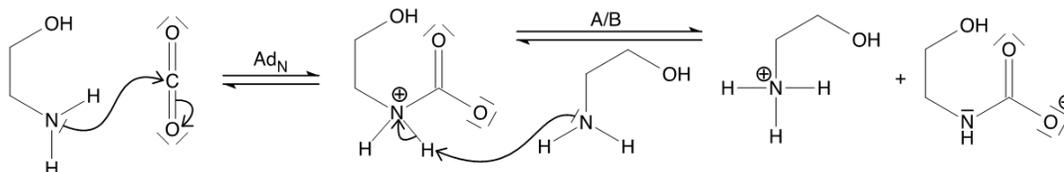


Figure 5 Carbamate

4. Proposer un mécanisme réactionnel pour rendre compte de cette réaction.

(3)

Solution:



Une étude expérimentale au laboratoire est mise en œuvre afin de déterminer le pourcentage de CO_2 gazeux capté par une solution aqueuse d'éthanolamine ainsi que l'enthalpie standard de réaction de la réaction.

Pour cela, 100,0 mL d'une solution aqueuse d'éthanolamine de concentration 0,500 mol/L sont introduits dans un erlenmeyer de volume intérieur d'environ 360 mL.

Un bouchon équipé d'un robinet 3 voies est vissé hermétiquement sur cet erlenmeyer. L'une des voies permet l'ajout de gaz à l'aide d'une seringue, l'autre permet de mesurer, à l'aide d'un capteur adapté, la pression totale à l'intérieur de l'erlenmeyer (figure 6). Le volume des tuyaux de connexion est négligé. La valeur de la pression initiale est $P_i = 1005 \text{ hPa}$ (1 hPa = 100 Pa).

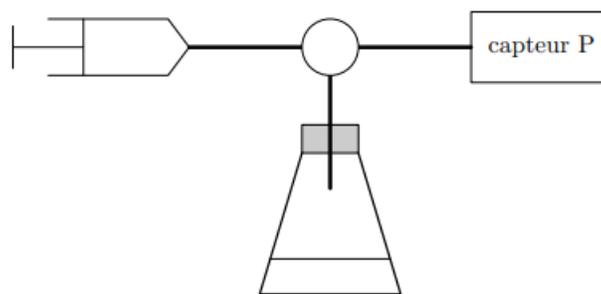
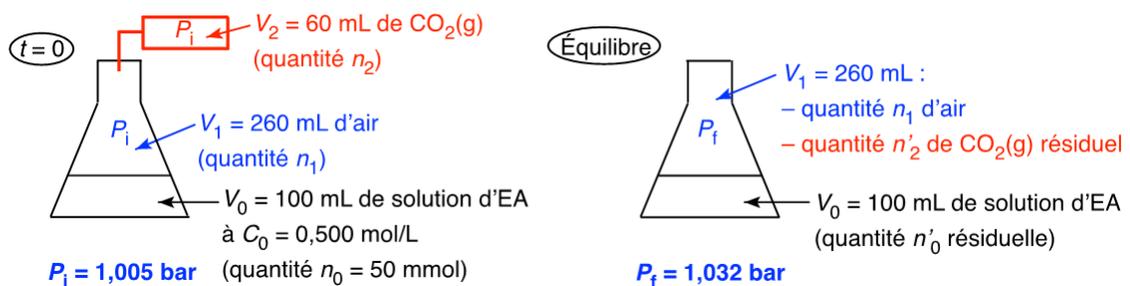


Figure 6

Sous cette pression P_i , 60 mL de CO_2 gazeux sont placés dans la seringue et injectés dans l'erlenmeyer. La température est maintenue constante à 21 °C. Un état d'équilibre est rapidement atteint et une pression totale $P = 1032 \text{ hPa}$ est mesurée.

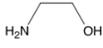
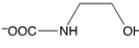
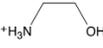
5. Déterminer le pourcentage de CO_2 gazeux capté par la solution aqueuse d'éthanolamine dans les conditions de l'expérience. (6)

Solution: On commence par schématiser l'expérience en introduisant les notations utilisées par la suite.



Si on pose p le taux de captage de $\text{CO}_2(g)$ par la solution basique, taux à déterminer : $n'_2 = n_2 \cdot (1 - p)$.

Dressons alors un tableau d'avancement molaire de la réaction :

(en mol)	2 	+	$\text{CO}_2(g)$	=		+		Air
	2 EA	+	$\text{CO}_2(g)$	=	C	+	A	Air
$t = 0$	n_0		n_2		0		0	n_1
Équilibre	$n_0 - 2p \cdot n_2$		$n_2 \cdot (1 - p)$		$p \cdot n_2$		$p \cdot n_2$	n_1

D'après la loi des gaz parfaits à $T_i = 294 \text{ K}$:

$$n_2 = \frac{P_i \cdot V_2}{R \cdot T_i}, \quad n_1 = \frac{P_i \cdot V_1}{R \cdot T_i} \quad \text{et} \quad n_1 + n'_2 = n_1 + n_2 \cdot (1 - p) = \frac{P_f \cdot V_1}{R \cdot T_i}$$

Ainsi :

$$\frac{P_i \cdot V_1}{R \cdot T_i} + \frac{P_i \cdot V_2}{R \cdot T_i} \cdot (1 - p) = \frac{P_f \cdot V_1}{R \cdot T_i}$$

Donc :

$$p = 1 - \frac{V_1}{V_2} \left(\frac{P_f}{P_i} - 1 \right)$$

Le pourcentage de dioxyde de carbone capté par la solution basique est $p = 88,4\%$

6. Donner la valeur, à l'équilibre chimique, du quotient réactionnel de la réaction dans les conditions de l'expérience. (2)

Solution:

$$Q_{eq} = \frac{[C] \cdot [A] \cdot P^\circ}{[EA]^2 \cdot P_{\text{CO}_2}} = \frac{(p \cdot n_2)^2 \cdot P^\circ \cdot V_1}{(n_0 - 2 \cdot p \cdot n_2)^2 \cdot (n_2(1 - p) \cdot R \cdot T_i)}$$

On trouve $Q_{eq} = 0,085$.

Suivi par titrage de la capture et du relargage de dioxyde de carbone par différentes solutions basiques

Deux solutions basiques sont utilisées :

- une solution aqueuse de soude de concentration voisine de 0,50 mol/L ,
- une solution aqueuse d'éthanolamine à une concentration voisine de 0,50 mol/L .

Le protocole expérimental mis en œuvre est le suivant :

- introduire dans une burette de 25 mL le réactif titrant, de l'acide chlorhydrique HCl de concentration 0,100 mol/L ;
- *premier titrage des solutions basiques*, prélever 2,0 mL de solution basique, les placer dans un bécher de 50 mL, ajouter 20 mL d'eau puis titrer par la solution acide ;
- *deuxième titrage*, reprendre le montage décrit dans la figure 6 et introduire, à l'aide de la seringue, 60 mL de dioxyde de carbone (pression $P_i = 1005$ hPa, température $T_i = 21$ °C) dans 20 mL de la solution basique ; agiter cinq minutes à température ambiante. La solution obtenue est notée $S_{capture}$. Prélever 2,0 mL de la solution $S_{capture}$ et les verser dans un bécher, titrer comme précédemment après avoir rajouté 20 mL d'eau ;
- *troisième titrage*, porter la solution restante, $S_{capture}$, à reflux une dizaine de minutes. Prélever à nouveau 2,0 mL de solution, les placer dans un bécher et la titrer comme précédemment après avoir rajouté 20 mL d'eau.

Six courbes de titrages sont ainsi obtenues :

Solution basique	soude (0,50 mol·L ⁻¹)	éthanolamine (0,50 mol·L ⁻¹)
Figure	7	8
Premier titrage	courbe (S1)	courbe (E1)
Deuxième titrage	courbe (S2)	courbe (E2)
Troisième titrage	courbe (S3)	courbe (E3)

Un programme rédigé en langage Python a permis de tracer les courbes des figures 7 et 8 à partir des valeurs expérimentales stockées dans des listes. Ainsi, pour tracer la courbe (S2) sur la figure de gauche de la figure 7, deux listes de même taille V2 et PH2 sont utilisées. V2[i] et PH2[i] correspondent respectivement au volume de réactif titrant introduit et au pH de la solution lors de la mesure i.

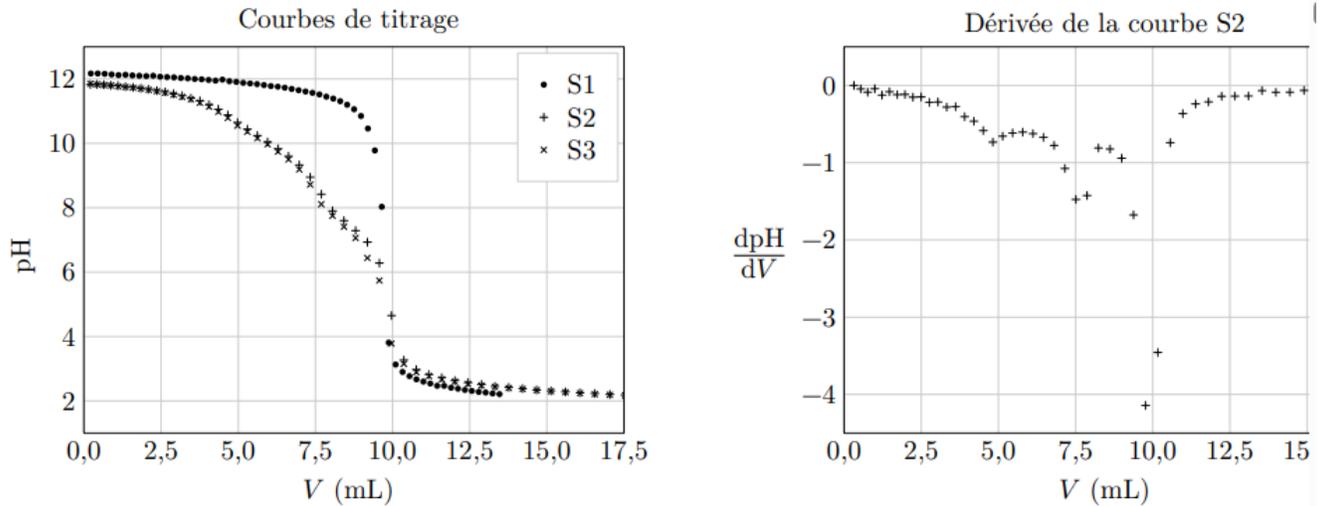


Figure 7 Résultats expérimentaux avec la soude

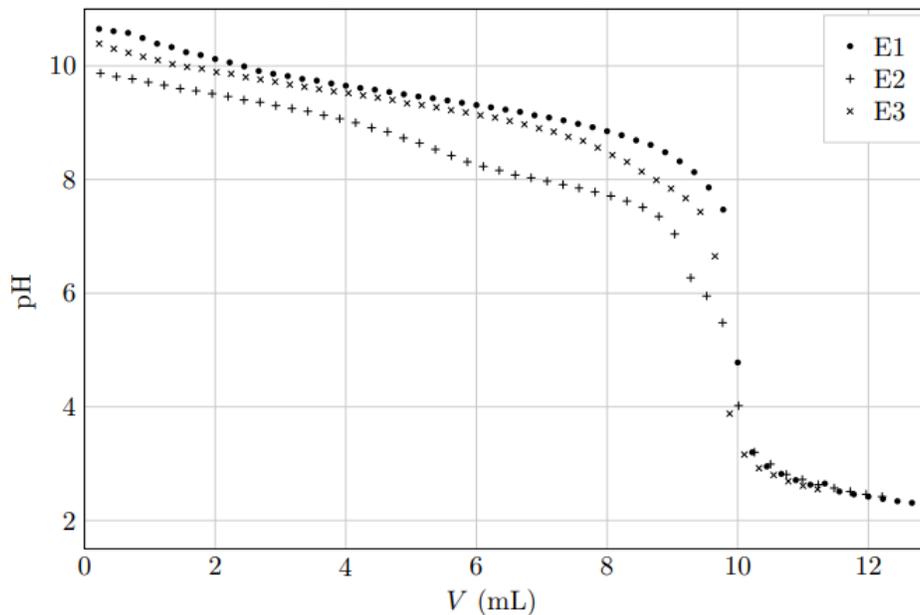


Figure 8 Résultats expérimentaux avec l'éthanolamine

7. Écrire en Python la fonction d'entête

```
def derive(V:list, pH:list) → (list, list):
```

qui, à partir des valeurs expérimentales de volume et de pH, construit deux nouvelles listes permettant de tracer la courbe dérivée représentée à droite sur la figure 7.

(4)

Solution:

```

1 import matplotlib.pyplot as plt
2 import numpy as np
3
4 V=[0,1,2,3,4,5,6,7,8,9]
5 pH=[0,0.1,0.1,0.3,4,6.5,7,7.2,7.3,7.3]
6
7 def derive(V, pH):
8     l=len(pH)
9     for i in range(l-1):
10        der=(pH[l+i]-pH[i])/(V[l+i]-V[i])
11        dpH.append(der)
12    return V, dpH
13
14 V2=V[:-1]
15 plt.plot(V2, dpH)
16 plt.show()
17
18

```

L'application du programme aux données expérimentales de la figure 7 fournit un résultat de 9,8 mL pour le volume équivalent.

8. Écrire la ou les équations des réactions support du titrage, mises en jeu lors du second titrage pour la solution basique de soude (courbe S₂). (3)

Solution: Le pH des solutions valant environ 11,8, le dioxyde de carbone capturé est dissout sous la forme d'ions carbonates. Sur la courbe (S₂), il y a trois sauts de pH visibles, ce qui suggère trois réactions de titrages :

- De $V = 0$ à V_{eq1} : $\text{HO}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$.
- De V_{eq1} à V_{eq2} : $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^-$.
- De V_{eq2} à V_{eq3} : $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{CO}_3$.

9. Déterminer le pourcentage de dioxyde de carbone gazeux capté par la soude. Confronter ce résultat à celui obtenu question 9. (4)

Solution: Les équivalences détectables le plus précisément sont la deuxième et la troisième. Entre ces équivalences, on titre HCO_3^- , en quantité égale à celle de dioxyde de carbone dissout :

$$n(\text{CO}_2) = C_a(V_{eq3} - V_{eq2})$$

Dans la solution ($S_{capture}$) de volume $V'_0 = 20$ mL, la quantité de dioxyde de carbone capté est donc :

$$n_{\text{capte}} = n_2 p = \frac{V'_0}{V_{\text{titre}}} n(\text{CO}_2)$$

Ainsi :

$$p = \frac{V'_0}{V_{\text{titre}}} \cdot \frac{C_a(V_{\text{eq}3} - V_{\text{eq}2})}{n_2} \text{ avec } n_2 = \frac{P_i \cdot V_2}{R \cdot T_i} = 2,47 \text{ mmol}$$

On trouve $p = 89\%$ Les résultats en termes de captage du dioxyde de carbone sont similaires pour les deux solutions basiques.

10. Exploiter qualitativement les résultats expérimentaux pour conclure quant à la possibilité de relargage ou non du dioxyde de carbone soit par la solution aqueuse de soude, soit par la solution aqueuse d'éthanolamine. (2)

Solution: Cas de la solution basique de soude

Avant et après chauffage à reflux de la solution (S_{capture}), les courbes de titrage (S_2) et (S_3) obtenues sont à peine visibles, ce qui indique que la quantité d'ions carbonates, forme dissoute de CO_2 n'a quasi pas varié. Il n'y a donc pratiquement pas de relargage de dioxyde de carbone dissout.

Cas de la solution basique d'éthanolamine

Dans le cas de l'éthanolamine, la courbe de titrage (E_3) est notablement différente de (E_2) et se rapproche de (E_1) : la quantité d'ions carbonates a notablement diminué, ce qui indique un relargage partiel du dioxyde de carbone dissout sous l'effet du chauffage à reflux de la solution (S_{capture}).

11. Indiquer s'il est possible de récupérer le dioxyde de carbone gazeux en ajoutant un acide fort à la solution S_{capture} obtenue lors du second titrage. Conclure. (1)

Solution: L'ajout d'acide chlorhydrique ou d'un autre acide fort à la solution (S_{capture}), menant à une solution de pH voisin de 2,5 aura le même effet que lors du titrage (S_3) ou (E_3). Ainsi, il n'y a possibilité de récupérer le dioxyde de carbone que dans le cas où il a été capturé par la solution d'éthanolamine.

Données

Constantes physiquesConstante d'Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ **Constantes d'acidité à 298 K**

	$\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}/\text{NH}_3_{(\text{aq})}$	$\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}/\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$	$\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}/\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$
pK _a	9,2	6,2	10,3

Masses molaires atomique et moléculaires (g·mol⁻¹)

Éthanolamine	Argent	Eau	Ammoniac	Oxyde d'éthylène	Dioxyde de carbone
61	108	18	17	44	44

Informations diverses

— L'éthanolamine est liquide à température ambiante, sa densité est de 1,02.

III) La composition et les qualités du lait de brebis [CCINP MP 2019]

Le lait est une substance très complexe, comportant un grand nombre d'espèces moléculaires différentes. Le principal sucre du lait est le lactose, molécule qui a un pouvoir rotatoire. Sous l'effet d'enzymes, le lactose est transformé en acide lactique. Par rapport au lait de vache, le lait de brebis contient plus de protéines, de lipides, de calcium et magnésium et la même quantité de lactose par litre.

On utilise la méthode de Bertrand : on oxyde le lactose RCHO du lait par de la liqueur de Fehling (solution bleu foncé, assimilée à du sulfate cuivrique CuSO_4 en milieu basique $\text{pH} = 14$) en excès. Il se forme un précipité rouge brique d'oxyde de cuivre Cu_2O et des produits d'oxydation du lactose. Après élimination des ions cuivriques restants, on oxyde le précipité d'oxyde cuivreux Cu_2O par du sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. On dose ensuite les ions ferreux Fe^{2+} obtenus par le permanganate de potassium KMnO_4 (solution de couleur violette). Le résumé de ces opérations successives est sur la figure 9.

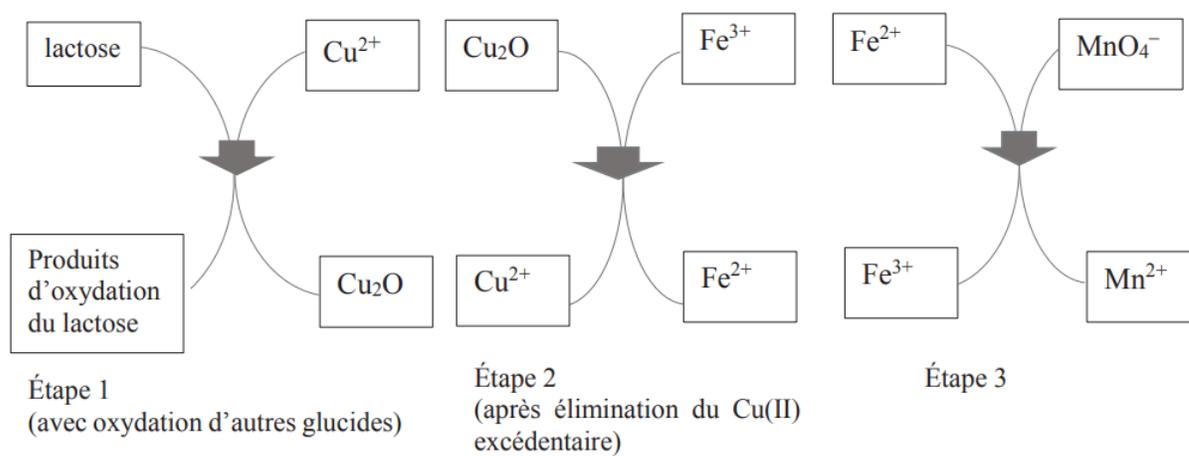
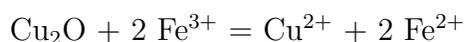


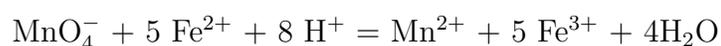
Figure 9 - Les étapes de la méthode de Bertrand

12. Écrire les réactions chimiques des étapes 2 et 3. Calculer la constante de l'équilibre de l'étape 3 écrite pour une mole de permanganate MnO_4^- . On donne $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ (6)

Solution: Etape 2 :



Etape 3 :



La constante de l'équilibre 3 vaut :

$$K_3 = 10^{\frac{1,51 - 0,77}{0,06} \cdot 5} = 10^{61,7}$$

Le protocole est décrit ci-dessous.

Verser dans un erlenmeyer de 200 mL, 40 mL de liqueur de Fehling fraîchement préparée avec 5 mL de lactosérum. Faire bouillir pendant 3 minutes. Laisser refroidir. On doit observer un liquide bleu qui surnage. Verser le liquide bleu et rincer le solide rouge avec de l'eau distillée bouillante. Laisser refroidir puis verser dans l'erlenmeyer une solution de sulfate ferrique acidifiée par de l'acide sulfurique. Agiter. On obtient une solution verte avec dissolution du précipité rouge. La solution obtenue est dosée par du permanganate de potassium de concentration molaire $C = 0,02 \text{ mol/L}$. La fin de réaction est repérée par la goutte de permanganate pour laquelle la solution prend une teinte rose.

13. Pourquoi dans le protocole doit-on s'assurer de la présence du liquide bleu surnageant ? Pourquoi la fin de réaction est-elle repérée par une couleur rose ? (2)

Solution: Le liquide bleu montre que le cuivre est bien en excès.

La couleur rose correspond à l'ajout de permanganate excédentaire car il n'y aura plus d'ions Fe^{2+} pour réagir avec.

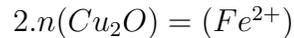
Les réactions de la première étape ne sont pas stœchiométriques par rapport au lactose car il y a plusieurs produits d'oxydation possibles et d'autres glucides. On utilise donc les tables de Bertrand, qui correspondent au protocole cité, construites expérimentalement pour diverses concentrations en lactose. Elles fournissent la masse m^* de lactose dans la prise d'essai à partir de la masse m de cuivre présent dans l'oxyde Cu_2O . La lecture de la table de Bertrand du protocole utilisé indique qu'une quantité de lactose égale à $m^* = 240 \text{ mg}$ dans la prise d'essai correspond à 67 mg de cuivre contenu dans Cu_2O .

14. Établir le lien entre la masse de cuivre contenue dans l'oxyde cuivreux et le volume de permanganate versé à l'équivalence. Quelle est la valeur du volume de permanganate versé pour obtenir l'équivalence pour un lait qui contient 48 g de lactose par litre ? (4)

Solution: On a en utilisant la réaction (3) :

$$5 \cdot C \cdot V_{eq} = n(\text{Fe}^{2+})$$

En utilisant la réaction (2) :



Dans Cu_2O , on a 2 ions Cu^+ , donc : $n(\text{Cu}^+) = 2.n(\text{Cu}_2\text{O})$

On arrive à :

$$m(\text{Cu}) = 5.C.Veq.M(\text{Cu}) = 6,35.Veq$$

Le lait à 48 g/L contient dans la prise d'essai de 5 mL exactement 240 mg de lactose, d'où $Veq = 67/6,35 = 10,5$ mL.

La fraîcheur d'un lait est liée à son acidité exprimée en degrés Dornic, sachant que 1 °D correspond à 0,1g d'acide lactique par litre de lait et que plus le lait est frais, moins il est acide. Le lactose, de masse molaire 342 g/mol, donne par hydrolyse de l'acide lactique AH de masse molaire 90 g/mol :



soit avec les formulations moléculaires :



C'est la présence d'acide lactique, de $pK_A = 3,9$ qui donne une saveur légèrement acide au lait frais. Un lait de brebis est considéré comme frais si son degré Dornic est inférieur ou égal à 18 °Dornic.

15. Le dosage de 10 mL d'un lait de brebis qui contient 48 g de lactose par litre est réalisé avec une solution de soude de concentration $1/9 = 0,111$ mol/L. Pour obtenir le changement de teinte de l'indicateur coloré, on verse 2,1 mL de la solution titrante. En déduire l'acidité de ce lait en °Dornic. Est-il frais ? (3)

Solution: La concentration en acide lactique vaut

$$[\text{AH}] = \frac{2,1}{10} \cdot \frac{1}{9} \text{ mol/L}$$

On a donc une masse d'acide lactique par litre égale à $C_m = M(\text{AH}) \cdot [\text{AH}] = 2,1$ g/L. Cela correspond à 21 °D. Il n'est donc pas frais.

16. Le lait « tourne » quand son degré Dornic dépasse 18° . Quelle masse de lactose s'est-elle dénaturée par litre de lait quand le degré vaut 21° D. Quel sera le degré Dornic si on laisse le lait (dosé dans la question précédente) à l'air libre ? (2)

Solution: La masse de lactose dénaturé par litre de solution correspond :

$$\frac{1}{4} \cdot [AH] \cdot M(\text{lactose}) = \frac{2,1}{40} \cdot \frac{342}{9} = 2 \text{ g/L.}$$

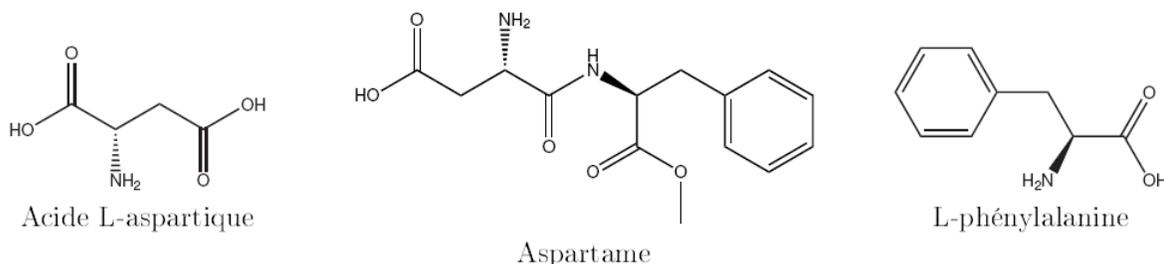
Si on laisse le lait à l'air libre tout le lactose se transforme en acide lactique donc donne naissance à :

$$\frac{48}{342} \cdot 4,90 = 50,5 \text{ g/L donc } 505^\circ \text{D.}$$

IV) Autour de l'aspartame [ENS Second Concours 2010]

L'aspartame est un édulcorant artificiel découvert en 1965. C'est un dipeptide composé de deux acides aminés naturels, l'acide L-aspartique et la L-phénylalanine, le dernier sous forme d'ester méthylique.

L'aspartame a un pouvoir sucrant environ 200 fois supérieur à celui du saccharose et est utilisé pour édulcorer les boissons et aliments à faible apport calorique ainsi que les médicaments. Cet additif alimentaire est utilisé dans un grand nombre de produits et autorisé dans de nombreux pays ; il est référencé dans l'Union européenne par le code E951. On va dans cette partie s'intéresser aux propriétés acidobasiques de l'acide aspartique.



17. Combien d'isomères l'acide aspartique possède-t-il ? Donner le nom de en nomenclature officielle de cette molécule. (2)

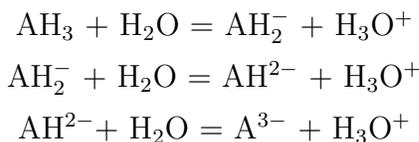
Solution: Il possède deux énantiomères.

Il s'agit de l'acide amino-butanedioïque.

Les trois constantes d'acidité associées à l'acide aspartique sont notées : K_{a1} , K_{a2} et K_{a3} , numérotées par force décroissante de l'acide du couple. Pour déterminer ces constantes d'acidité, on réalise le titrage d'une solution d'acide aspartique (AH_3) sous sa forme la plus acide $-C_4H_8NO_4^+, Cl^-$ par la soude (Na^+ , HO^-).

18. Écrire les équations bilan des réactions définissant K_{a1} , K_{a2} et K_{a3} . (3)

Solution:



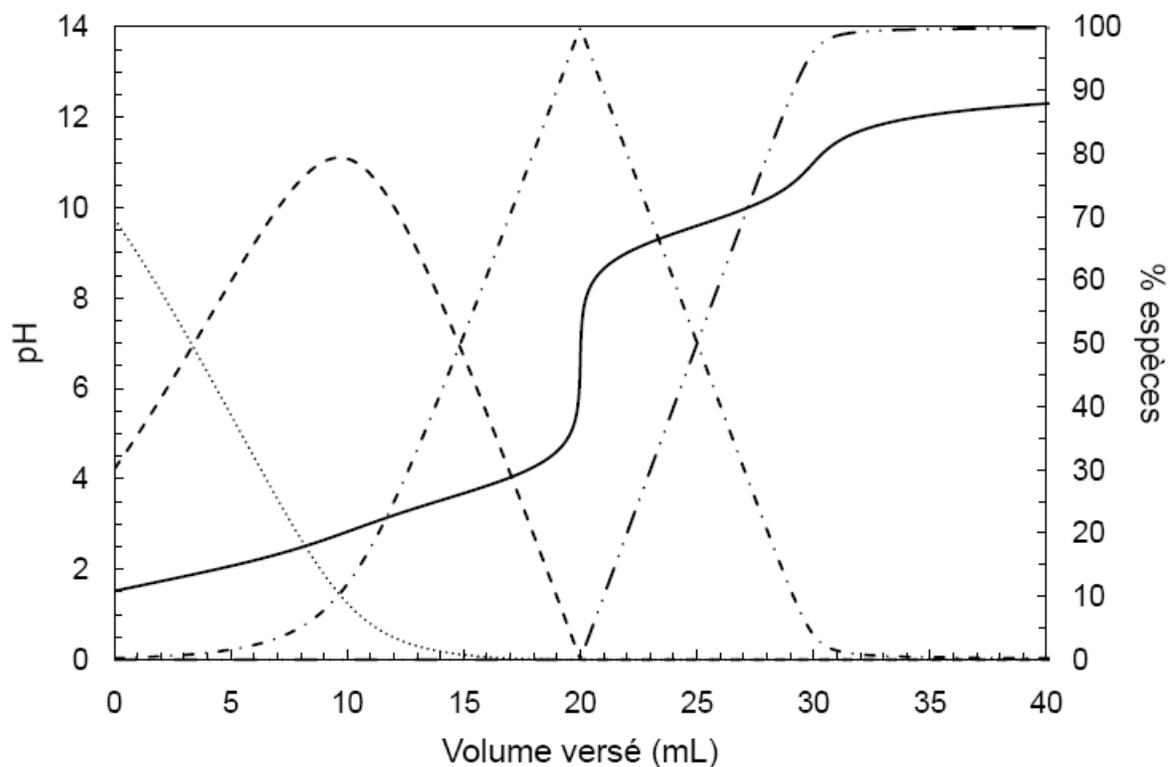
19. Quelle(s) est (sont) la (les) électrode(s) nécessaire(s) au fonctionnement d'un pH-mètre ? (1)

Solution: On utilise une électrode de verre.

20. Est-il nécessaire ici d'étalonner le pH-mètre ? (1)

Solution: Il est nécessaire d'étalonner le pH-mètre pour assurer la conversion tension/pH.

Lors du titrage de 10 mL de solution d'acide aspartique de concentration c_a par la soude de concentration $c_b = 0,1 \text{ mol /L}$, on obtient les courbes suivantes :



21. Commenter l'allure de la courbe de titrage pH-métrique : nombre de sauts, amplitude, etc. (2)

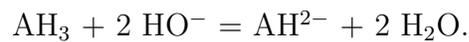
Solution: Il y a deux sauts de pH correspondant à 2 équivalences.

22. Attribuer en justifiant les courbes de distribution des différentes espèces. (1)

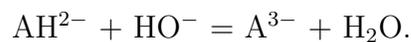
Solution: Les courbes de distribution correspondent successivement(en partant de $V = 0$ mL) à AH_3 , AH_2^- , AH^- , A^{3-} .

23. Écrire la (les) équation(s) bilan associée(s) à la (aux) réaction(s) de dosage. (2)

Solution: Les deux premiers acides sont dosés lors du premier saut :



L'espèce AH^{2-} est dosée lors du second saut :



24. Quelle est la concentration c_a de l'acide aspartique dosé ? (2)

Solution: En utilisant le premier saut :

$$c_a \cdot V_a = \frac{c_b \cdot V_{eq1}}{2}$$

On a donc :

$$c_a = \frac{c_b \cdot V_{eq1}}{2 \cdot V_a} = \frac{0,1 \cdot 20}{2 \cdot 10} = 0,1 \text{ mol/L.}$$

25. Déterminer le(s) pK_a associés à l'acide aspartique. (3)

Solution: On détermine les pK_a au croisement des courbes de distribution. Il faut bien lire le pH associé à chaque fois. On a :

pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
2	3,5	9,5

26. Pourquoi l'amplitude du deuxième saut de pH est-elle très faible ? Proposer une autre technique qui permettrait de mieux visualiser cette deuxième équivalence. (2)

Solution: Il y a un faible écart de pK_a entre la base et l'acide ce qui justifie la faible variation de pH .

On peut utiliser de la conductimétrie par exemple.