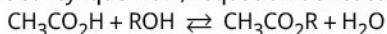


30
MIN

1 L'aspirine

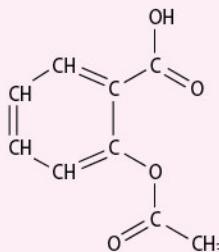
L'aspirine, ou acide acétylsalicylique, peut être obtenue par action de l'acide éthanoïque (ou acétique) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ sur le groupe hydroxyle $-\text{OH}$ de l'acide salicylique.

Si l'on note l'acide salicylique ROH , l'équation de réaction peut s'écrire :



On considère la transformation effectuée à partir d'un mélange initial de 0,10 mol d'acide éthanoïque et de 0,10 mol d'acide salicylique.

DOC 1 Formule semi-développée de l'aspirine



1. Nommer les deux groupes fonctionnels que contient l'aspirine.

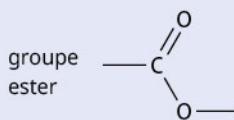
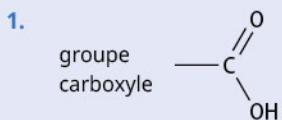
2. Quelles précautions doit-on prendre pour manipuler l'acide éthanoïque ?

3. Déterminer la concentration en quantité de matière de sa solution commerciale.

Donnée : $\rho_{\text{eau}} = 1,00 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

4. a. Exprimer le quotient de réaction Q_r en fonction de l'avancement x de la réaction sachant qu'ici l'eau H_2O ne joue pas le rôle de solvant. On pourra s'aider d'un tableau d'avancement de la réaction.

EXEMPLE DE RÉDACTION



2. Il faut manipuler sous la hotte, porter une blouse, des lunettes et des gants.

3. 1,00 L de solution contient une masse de soluté :

$$m_{\text{soluté}} = m_{\text{solution}} \cdot w = \rho \cdot V \cdot w = \rho_{\text{eau}} \cdot d \cdot V \cdot w$$

$$m_{\text{soluté}} = 1,00 \times 10^3 \times 1,04 \times 1,00 \times 0,80 = 0,83 \times 10^3 \text{ g}$$

$$m_{\text{soluté}} = 0,83 \text{ kg}$$

Sa concentration en quantité de matière c est :

$$c = \frac{m_{\text{soluté}}}{M \cdot V} = \frac{0,83 \times 10^3}{60,0 \times 1,00} \text{ soit } c = 14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$4. \text{ a. } Q_r = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\left(\frac{0,10 - x}{V}\right) \cdot \left(\frac{0,10 - x}{V}\right)} = \left(\frac{x}{0,10 - x}\right)^2$$



DOC 2 Indications sur le flacon d'acide éthanoïque

L'étiquette du flacon d'acide éthanoïque du commerce, utilisé pour la synthèse, montre ces pictogrammes :



w : titre massique ; d : densité ; M : masse molaire.

b. En déduire l'expression de la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction $K(T)$.

5. Calculer la valeur du quotient de réaction $Q_{r,i}$ à l'état initial.

6. Sachant que la constante d'équilibre $K(T)$ vaut $7,0 \times 10^{-3}$ à la température de l'expérience, préciser le sens d'évolution de la transformation, puis calculer la valeur de l'avancement final x_f .

7. Calculer le taux d'avancement final τ de la transformation. Montrer qu'il est inférieur à 8 %.

b. $K(T) = \left(\frac{x_f}{0,10 - x_f} \right)^2$.

5. À l'état initial, $x = 0$ donc $Q_{r,i} = 0$.

6. $Q_{r,i} < K$, d'après le critère d'évolution spontanée, la transformation évolue dans le sens direct.

À partir de la réponse 4 b., on écrit :

$$\frac{x_f}{0,10 - x_f} = \sqrt{K} \text{ d'où } x_f = \frac{0,10\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$$

$$x_f = \frac{0,10\sqrt{7,0 \times 10^{-3}}}{1 + \sqrt{7,0 \times 10^{-3}}} \text{ soit } x_f = 7,7 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

7. Le taux d'avancement final est défini par

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} \text{ avec } x_{\max} = 0,10 \text{ mol, donc :}$$

$$\tau = \frac{7,7 \times 10^{-3}}{0,10} = 7,7 \times 10^{-2} \text{ soit } \tau = 7,7 \% < 8,0 \%$$

Exercice guidé EN AUTONOMIE

THÈME 1



2 Une potion radioactive

Au début du xx^e siècle, le Radithor, une sorte de « potion magique », était censé soigner plus d'une centaine de maladies.

Un cancérologue américain a trouvé chez un antiquaire plusieurs bouteilles de Radithor. Bien que vidées depuis 10 ans de leur contenu, les bouteilles se sont avérées être encore dangereusement radioactives.

On supposera que l'activité radioactive d'un flacon, estimée à $3,7 \times 10^4$ Bq, est uniquement due à la présence de l'isotope 226 du radium.

L'activité $A(t)$ d'un échantillon de noyaux de radium 226 suit la loi de décroissance exponentielle $A(t) = A_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$ avec A_0 l'activité de l'échantillon à l'instant $t = 0$ s.



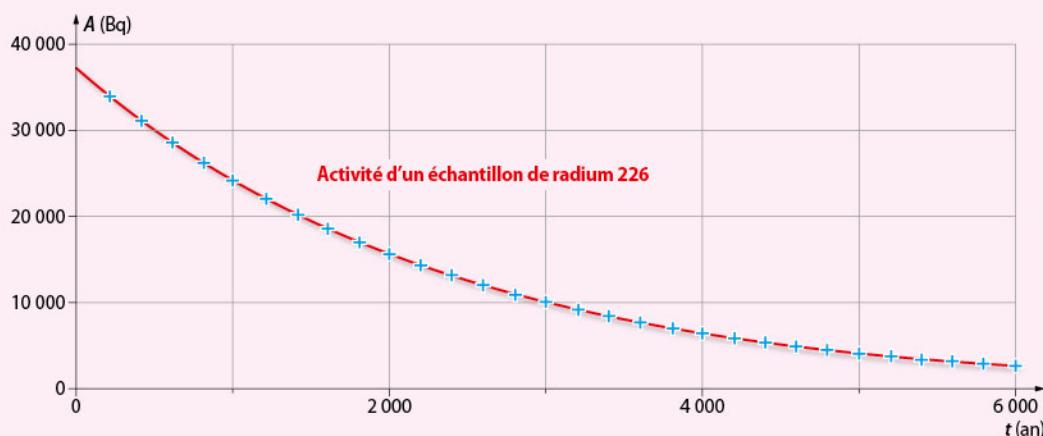
DOC 1 Données

- Symboles de noyaux :

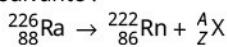
Noyau	radium 226	radium 228	actinium 228	radon 222	hélium 4
Symbol	$^{226}_{88}\text{Ra}$	$^{228}_{88}\text{Ra}$	$^{228}_{89}\text{Ac}$	$^{222}_{86}\text{Rn}$	^4_2He

- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Masse molaire du radium $^{226}_{88}\text{Ra}$: $M = 226 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

DOC 2 Courbe représentant l'activité au cours du temps



1. L'isotope 226 du radium se désintègre spontanément selon l'équation suivante :



Recopier et compléter l'équation de désintégration, puis identifier X. De quel type de radioactivité s'agit-il ?

2. Rappeler la définition du temps de demi-vie $t_{1/2}$ d'un échantillon radioactif. Vérifier que, pour le radium 226, $t_{1/2}$ est égal à $1,60 \times 10^3$ ans.

3. Établir la relation entre le temps de demi-vie et la constante radioactive λ , puis calculer la valeur de λ en s^{-1} .

4. Calculer N_0 le nombre de noyaux de radium 226 initialement présents dans le flacon de Radithor.

5. Vérifier que le flacon contenait alors une masse $m_0 = 1,0 \mu\text{g}$ de radium 226.

Coups de pouce



Lors d'une réaction nucléaire, il y a conservation du nombre de nucléons et de la charge électrique.



Se rappeler que l'activité suit la même loi de décroissance que le nombre de noyaux radioactifs et se placer à $t = t_{1/2}$.



Utiliser la relation liant l'activité $A(t)$ d'un échantillon radioactif au nombre $N(t)$ de noyaux radioactifs présents.

EXERCICES DE SYNTHÈSE

PREPA
BAC

50
MIN

3 Un composant du lait

L'acide caprique est un acide gras saturé de longueur de chaîne moyenne, présent en petites quantités dans le lait de vache et le lait de chèvre.

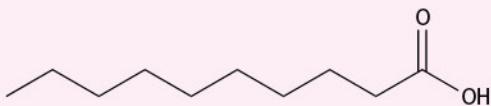
100 mL de lait de vache contiennent environ 0,09 g d'acide caprique (sous ses différentes formes acide-base).

Cet exercice propose d'étudier la structure et les propriétés acido-basiques de l'acide caprique et de vérifier, par un titrage, que le lait de chèvre en contient environ trois fois plus que le lait de vache.



DOC 1 Données

- Représentation de la molécule d'acide caprique :



- La conductivité σ d'une solution ionique peut s'exprimer en fonction :

- de la concentration en quantité de matière $[X_i]$ des ions dans la solution ;
- des conductivités molaires ioniques λ_i de chaque ion X_i ;

selon la relation :

$$\text{conductivité} \rightarrow \sigma = \sum_{i=1}^n \lambda_i \cdot [X_i] \quad \begin{matrix} \text{concentration} \\ (\text{en mol} \cdot \text{m}^{-3}) \end{matrix}$$

conductivité molaire ionique de l'ion i
(en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)

- Masses molaires atomiques (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

Hydrogène	Carbone	Oxygène
1,0	12,0	16,0

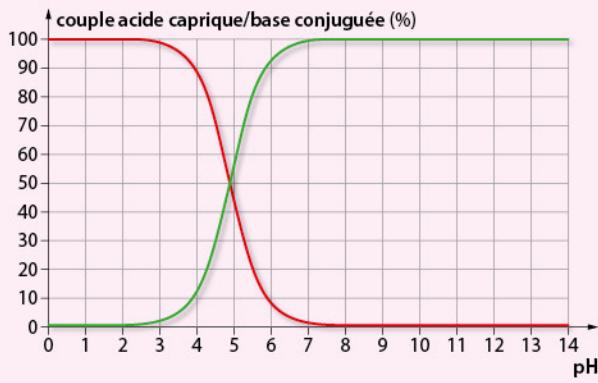
- Conductivités molaires ioniques (en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) à 25 °C :

ion	H_3O^+	Cl^-	Na^+	HO^-	RCO_2^-
λ_{ion}	34,96	7,63	5,01	19,8	< 4

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{A}^-(\text{aq})]_f}{[\text{AH}(\text{aq})]_f}$$

DOC 2 Diagramme de distribution à 25 °C

Couple acide caprique / base conjuguée



DOC 3 Approche du diagramme de distribution d'un couple A/B par Python



```

1 import matplotlib.pyplot as plt
2 import numpy as np
3 pKA = float(input(<>pKA = >))
4 def a(pH) :
5     return 100*(10**(-pH))/((10**(-pH))+10**(-pKA))
6 def b(pH) :
7     return 100*(10**(-pKA))/((10**(-pH))+10**(-pKA))
8 pH=np.linspace(0, 14, 100)
9 plt.plot(pH,a(pH),'r')
10
11 plt.xlabel('pH')
12
13 plt.show()

```

Partie A Structure et propriétés acide-base de l'acide caprique

1. a. Comment appelle-t-on la représentation de l'acide caprique donnée (**doc. 1**) ?
- b. Recopier la molécule et entourer la chaîne de longueur moyenne, évoquée dans le texte introductif.
2. Vérifier que la masse molaire de l'acide caprique a pour valeur $172 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Par souci de simplification, l'acide caprique sera noté RCO_2H dans la suite de l'exercice.

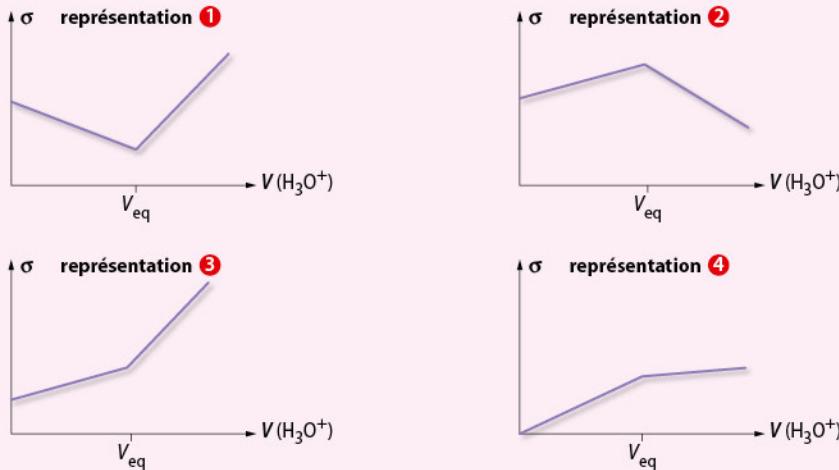
3. a. Définir un acide au sens de la théorie de Brønsted.
- b. Justifier que l'acide caprique possède des propriétés acide-base.
- c. Donner le couple acide-base auquel il appartient.
4. Le diagramme (**doc. 2**) a été obtenu à l'aide d'un programme en langage Python (**doc. 3**).
- a. Que permet l'instruction écrite en ligne 3 du programme ?

- b. Écrire les deux instructions manquantes en lignes 10 et 12.

5. Un producteur de lait souhaite connaître sous quelle forme, acide ou basique, est présent l'acide caprique dans le lait de chèvre. Une mesure du pH de ce lait indique la valeur 6,0.

- a. Identifier sur le **document 2** la courbe correspondant à l'acide caprique et celle correspondant à l'autre forme du couple, puis déterminer la valeur du pK_A de ce couple en explicitant la démarche adoptée.
- b. En déduire la forme acide-base de l'acide caprique présente majoritairement dans le lait de chèvre.
- c. Une espèce chimique est considérée comme négligeable par rapport à une autre si sa concentration en quantité de matière est au moins 100 fois inférieure à l'autre. Dans le cas du lait de chèvre, peut-on négliger une des formes acide-base de l'acide caprique par rapport à l'autre ? Justifier la réponse.

DOC 4 Différents suivis conductimétriques



Partie B Titrage de l'acide caprique contenu dans le lait de chèvre

L'acide caprique contenu dans le lait de chèvre et sa base conjuguée ont été extraits afin de reconstituer une solution aqueuse notée S de même pH que le lait de chèvre.

Il est possible de réaliser le titrage de l'espèce majoritaire contenue dans 10,0 mL de solution S par une solution titrante de concentration en quantité de matière égale à $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Les deux solutions titrantes disponibles sont :

- solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}), \text{Cl}^- (\text{aq})$);
- solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ (\text{aq}), \text{HO}^- (\text{aq})$).

1. a. Choisir la solution titrante et justifier la réponse.
- b. Établir l'équation de la réaction support du titrage.

2. Définir l'équivalence d'un titrage et donner à ce moment la relation entre les quantités de matière des espèces chimiques mises en jeu.

3. Quel graphique (**doc. 4**) représente au mieux le suivi conductimétrique de l'espèce prédominante contenue dans le lait de chèvre ? Justifier la réponse en dressant un bilan de l'évolution des espèces ioniques au cours du titrage.

4. Lors du titrage, le volume de solution titrante versé à l'équivalence est $V_E = 14,1 \text{ mL}$.

Le lait de chèvre contient-il bien trois fois plus d'acide caprique (sous ses différentes formes acide-base) que le lait de vache ?

50
MIN

4 Espèce fluorescente

La fluorescéine est obtenue par dissolution dans l'eau de fluorescinat de sodium, solide de couleur rougeâtre.

La fluorescéine a été découverte et synthétisée en 1871 par Adolf von Baeyer, chimiste allemand, à partir de résorcine et d'anhydride phthalique. Il s'agit de la première synthèse d'une molécule fluorescente.

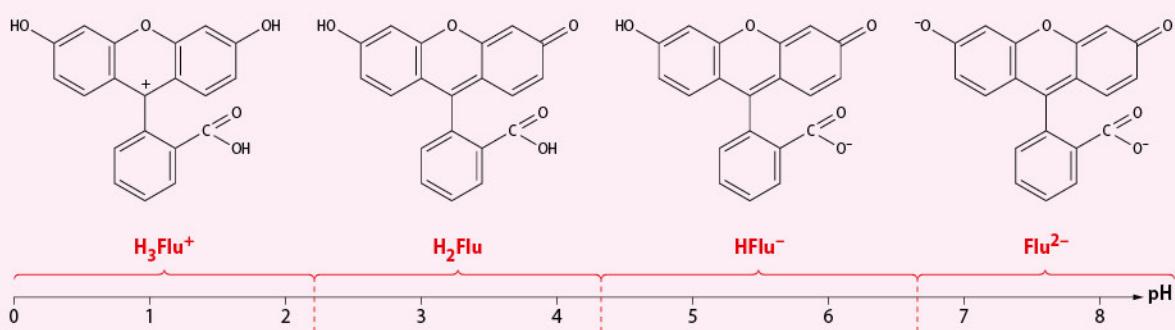
La fluorescéine est connue pour émettre une lumière « vert-fluo » quand elle est éclairée en lumière blanche ou en lumière ultraviolette.

Ses applications sont nombreuses : traçage de cours d'eau souterrains, détection de fuites de liquides, angiographie de l'œil.

En 2008, les deux chercheurs américains M. Chalfie et R.Y. Tsien ont reçu le prix Nobel de chimie pour la découverte de la GFP (Green Fluorescent Protein) à partir de l'étude d'une méduse bioluminescente.



DOC 1 Diagramme de prédominance des différentes formes acide-base de la fluorescéine



Source : Chem. Ber. 91 572-580.1958

DOC 2 Données

- Produit ionique de l'eau à 25 °C : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$.
- Paramètres physico-chimiques :

- Couples acide-base de l'eau : H_3O^+ / H_2O et H_2O / HO^- .

Nom	Formule brute	Masse molaire (en g · mol ⁻¹)	Température de changement d'état	Solubilité dans l'eau (en g · L ⁻¹)	Pictogramme de sécurité
Résorcine	C ₆ H ₆ O ₂	110	T _f = 110 °C T _{éb} = 280 °C	1 400	
Anhydride phthalique	C ₈ H ₄ O ₃	148	T _f = 131 °C T _{éb} = 284 °C	6,2 × 10 ⁻³	
Forme H ₂ Flu de la fluorescéine	C ₂₀ H ₁₂ O ₅	332	T _f = 315 °C	peu soluble	
Fluorescinat de sodium FluNa ₂	C ₂₀ H ₁₀ O ₅ Na ₂	376	-	600	
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98	-	miscible avec l'eau	

Partie A Propriétés acide-base de la fluorescéine

On réalise une solution aqueuse S_0 en dissolvant $1,00 \times 10^{-2}$ g de fluorescinate de sodium FluNa₂ dans 100 mL d'eau déminéralisée.

1. a. Identifier les différents couples acide-base associés à la fluorescéine.
- b. Estimer leur valeur de pK_A.
2. a. Écrire l'équation de la réaction de dissolution du fluorescinate de sodium en ions Flu²⁻ et Na⁺ dans l'eau.
- b. En déduire la concentration en quantité de matière apportée d'ions fluorescinate [Flu²⁻]₀.
3. Lors de la dissolution, les ions Flu²⁻ réagissent avec l'eau.
- a. Écrire l'équation de la réaction qui conduit à un équilibre chimique.
- b. De quel type de réaction s'agit-il ?

4. Justifier la relation suivante :

$$[\text{Flu}^{2-}]_f = [\text{Flu}^{2-}]_0 - [\text{HFlu}^-]_f$$

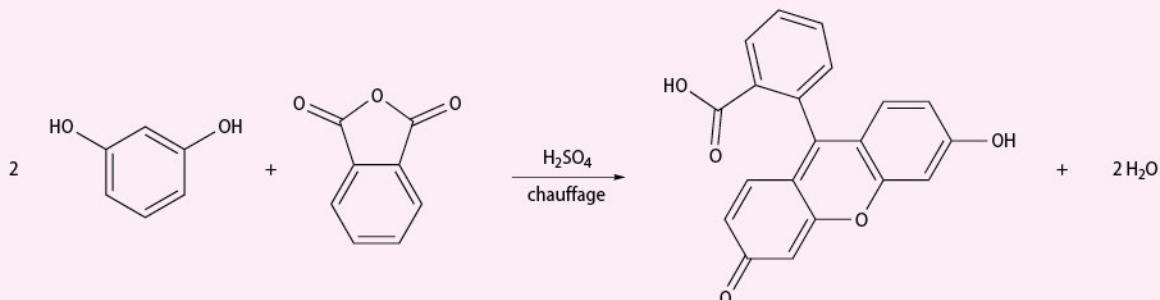
avec [Flu²⁻]₀ la concentration en quantité de matière apportée d'ions fluorescinate, [Flu²⁻]_f la concentration en quantité de matière d'ions fluorescinate à l'équilibre, [HFlu⁻]_f la concentration en quantité de matière d'ions HFlu⁻ à l'équilibre.

5. À partir des résultats précédents, en déduire la concentration en quantité de matière d'ions HFlu⁻ à l'équilibre pour un pH_{solution} = 7,0, en utilisant la relation :

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \left(\frac{[\text{Flu}^{2-}]_f}{[\text{HFlu}^-]_f} \right)$$

6. La valeur trouvée est-elle cohérente avec le diagramme de prédominance (doc. 1) ? Justifier la réponse.

DOC 3 Équation de la réaction de synthèse de la fluorescéine (à partir de la résorcine)



DOC 4 Protocole de synthèse de la fluorescéine

- Broyer 3,30 g de résorcine et 2,00 g d'anhydride phthalique.
- Introduire ce broyat dans un ballon de 100 mL, puis le placer dans un bain d'huile thermostaté à 180 °C.
- Ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique concentré (étape ①).
- Chauffer pendant 30 min tout en agitant.
- Le système prend alors rapidement une couleur rougeâtre et des vapeurs sont émises (étape ②).*

- Laisser refroidir. *Le produit brut passe à l'état solide.*
- Dissoudre le produit obtenu en ajoutant progressivement une solution aqueuse de soude à 1 mol · L⁻¹ (étape ③).
- Placer la solution obtenue dans un grand bêcher.
- Pour précipiter la fluorescéine, acidifier la solution en ajoutant progressivement de l'acide sulfurique tout en agitant. Arrêter quand la phase aqueuse devient limpide (étape ④), puis filtrer sur Büchner.

Partie B Synthèse de la fluorescéine

1. Identifier les deux réactifs résorcine et anhydride phthalique dans l'équation de réaction (doc. 3). Justifier la démarche adoptée.
2. Montrer que la résorcine est introduite en excès.
3. Sous quel état physique se trouvent les réactifs à la température du bain d'huile ?
4. Quel est le rôle de l'acide sulfurique lors de l'étape ① ? Justifier la réponse.

5. Quelle est la nature des vapeurs émises lors de l'étape ② ? Justifier la réponse.
6. À la fin de l'étape ③, sous quelle forme la fluorescéine prédomine-t-elle ?
7. Pourquoi l'ajout d'acide sulfurique dans l'étape ④ permet-il la précipitation de la fluorescéine ?
8. Une masse de 2,47 g de fluorescéine est obtenue, quel est le rendement de la synthèse ?



5 Étude d'une pile

La pile étudiée est une pile diiode-zinc. Elle est composée de deux demi-piles reliées par un pont salin, papier filtré imbibé d'une solution de chlorure de potassium (K^+ (aq), Cl^- (aq)).

La première demi-pile (compartiment 1) est constituée d'une lame de zinc plongeant dans 100 mL de solution incolore (photo de gauche) contenant des ions zinc à la concentration en quantité de matière $[Zn^{2+}]_0 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

La seconde demi-pile (compartiment 2) est constituée d'une lame de platine plongeant dans 100 mL d'une solution brune (photo de droite) contenant du diiode et des ions iodure de concentrations respectives en quantité de matière : $[I_2]_0 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et $[I^-]_0 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

On associe à cette pile un ampèremètre et une résistance en série.

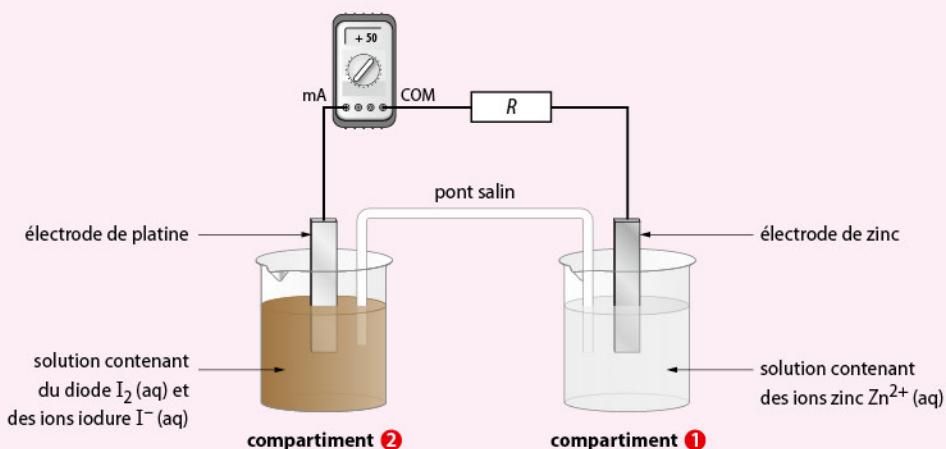


solution incolore



solution brune

DOC 1 Schématisation de la pile diiode-zinc



DOC 2 Données

- L'électrode de platine ne subit aucune altération chimique lorsque la pile fonctionne.
- La couleur brune de la solution du compartiment 2 est due à la présence de diiode, seule espèce colorée mise en jeu.
- Couples oxydant-réducteur : $I_2(\text{aq}) / I^-(\text{aq})$; $Zn^{2+}(\text{aq}) / Zn(\text{s})$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Charge élémentaire $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$.
- La constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction ayant pour réactifs le zinc métal et le diiode en solution aqueuse est $K(T) = 10^{46}$ à la température $T = 25^\circ\text{C}$.

Partie A La pile

1. Réalisation de la pile

- Reproduire le schéma de la pile et indiquer le sens du courant, le sens de déplacement des porteurs de charges à l'extérieur de la pile et les polarités de la pile. Justifier les réponses.
- Écrire les demi-équations des réactions se produisant aux électrodes et préciser la nature de ces réactions.
- En déduire l'équation globale de fonctionnement de la pile.
- Préciser la nature des porteurs de charges à l'intérieur de la pile et le rôle du pont salin.

Partie B Titrage du diiode

On laisse fonctionner la pile pendant la durée Δt .

On suppose que l'intensité I du courant débité par la pile reste constante et égale à 50 mA.

Pour déterminer la quantité de matière de diiode consommé pendant le fonctionnement de la pile, on titre le diiode restant dans le compartiment ② de la pile avec une solution incolore de thiosulfate de sodium (2Na^+ (aq), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (aq)) de concentration en quantité de matière de soluté apporté $c = 2,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. Quantité de matière de diiode consommé

On note x l'avancement de la réaction de titrage.

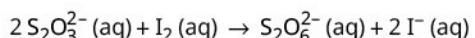
- Recopier et compléter le tableau d'avancement donné ci-après.

2. Étude de la pile

- Donner l'expression du quotient de réaction initial $Q_{r,i}$ et calculer sa valeur.
- Prévoir le sens d'évolution spontanée du système chimique constituant la pile.
- Que peut-on dire de l'évolution de la concentration en quantité de matière de diiode dans le compartiment ② lorsque la pile fonctionne ? Justifier à partir de l'expression du quotient de réaction Q_r .

Le volume de solution de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence est $V_E = 14,7 \text{ mL}$.

L'équation de la réaction servant de support au titrage est :



- Faire un schéma annoté du dispositif expérimental de titrage.
- Définir l'équivalence d'un titrage. Comment est-elle repérée ici ?

b. Déterminer la valeur de la quantité de matière n' de diiode restant dans le compartiment ② avant le titrage.

c. En déduire la quantité de matière $n_{\text{conso}}(\text{I}_2)$ de diiode consommé lors du fonctionnement de la pile.

Équation de la réaction		$2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{(aq)}$	+	$\text{I}_2 \text{(aq)}$	\rightarrow	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} \text{(aq)}$	+	$2 \text{I}^- \text{(aq)}$
État du système	Avancement (en mol)	Quantité de matière (en mol)						
État initial	0	n		n'				$n_i(I^-)$
En cours de transformation	x							

4. Durée de fonctionnement de la pile

- Déduire de la question précédente la valeur de l'avancement x' de la réaction correspondant au fonctionnement de la pile au bout de la durée Δt .
- Exprimer la quantité de matière d'électrons échangés pendant le fonctionnement de la pile en fonction de x' .

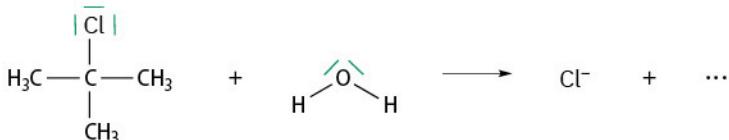
c. Vérifier que la quantité de charges électriques fournie par la pile est proche de $1,6 \times 10^3 \text{ C}$.

d. En déduire la durée Δt de fonctionnement de la pile.

6 Suivi temporel d'une transformation chimique

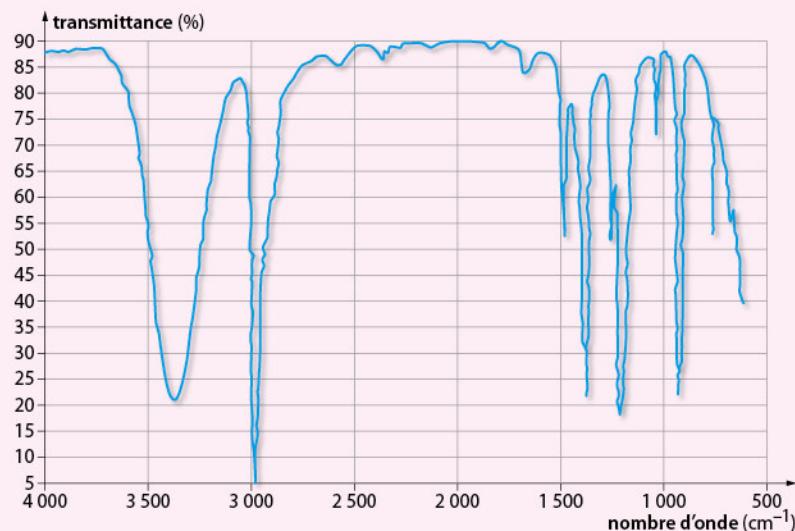


On s'intéresse à la transformation chimique entre l'eau et le 2-chloro-2-méthylpropane d'équation :



On rappelle que dans le modèle de la représentation de Lewis, une liaison covalente est représentée par un trait entre deux atomes et qu'un doublet **non liant** est représenté par un trait localisé sur un atome.

DOC 1 Spectre IR du produit de la réaction



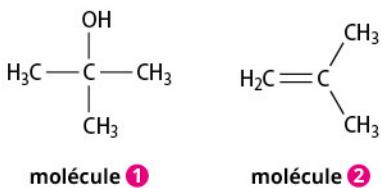
DOC 2 Données

- Valeurs d'électronégativité :
 - $\chi(\text{H}) = 2,20$
 - $\chi(\text{C}) = 2,55$
 - $\chi(\text{Cl}) = 3,16$
 - $\chi(\text{O}) = 3,44$

Partie A Étude de la transformation

1. Préciser les polarités de la liaison C—Cl dans le 2-chloro-2-méthylpropane et des liaisons O—H dans l'eau.
2. Identifier les sites donneurs et accepteurs d'électrons pouvant être mis en jeu dans cette réaction.
3. La transformation chimique entre l'eau et le 2-chloro-2-méthylpropane peut conduire à deux produits par une substitution ou une élimination.

Attribuer à chaque molécule représentée ci-dessous, le type de réaction en le justifiant.



Groupe caractéristique	Nombre d'onde (en cm^{-1})
O—H ⁽¹⁾	3 200 – 3 400
C—H ⁽²⁾	3 000 – 3 100
C—H ⁽³⁾	2 810 – 3 000
C=C	1 620 – 1 680

- (1) alcool avec des liaisons H.
(2) C lié à une double liaison.
(3) C ayant quatre liaisons covalentes simples.

5. En déduire le nom du produit formé et la nature de la réaction étudiée.
6. Recopier et compléter l'équation de réaction. Justifier qualitativement que cette réaction puisse être suivie par conductimétrie.

4. À partir du spectre IR du produit de la réaction (doc. 1), indiquer la présence ou l'absence de chaque groupe caractéristique mentionné dans le tableau ci-après.

Partie B Suivi temporel de l'évolution du système

Deux mélanges eau-acétone sont étudiés à différentes températures.

L'eau est ici en large excès, elle intervient donc comme solvant et comme réactif.

Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau ci-après.

Le mélange eau-acétone est versé dans un bêcher de 100 mL qui est placé dans un bain thermostaté.

Lorsque la température à l'intérieur du bêcher est stabilisée à la valeur désirée, une sonde conductimétrique est introduite, puis 1,0 mL de 2-chloro-2-méthylpropane est ajouté dans le milieu réactionnel sous agitation.

Au bout de quelques secondes, l'agitation est stoppée, puis la conductivité de la solution est suivie au cours du temps à l'aide d'un système informatisé.

La durée de l'acquisition est de 20 min pour chaque expérience.

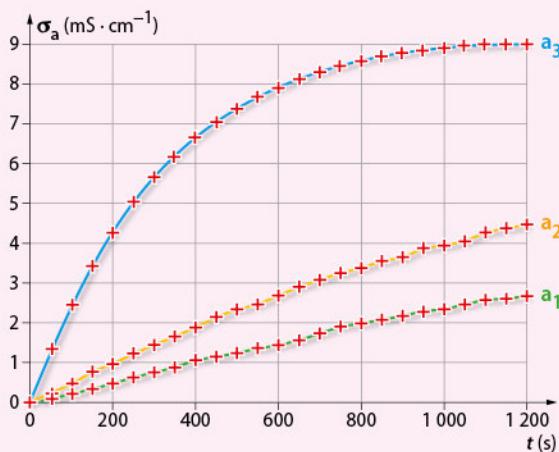
On suppose que $\sigma(t) = K \cdot x(t)$:

- $\sigma(t)$ représente la conductivité de la solution à un instant donné, à laquelle on a soustraite la conductivité initiale de la solution ;
- K est une constante qui va dépendre du mélange considéré et de la température ;
- $x(t)$ représente l'avancement de la réaction à un instant donné.

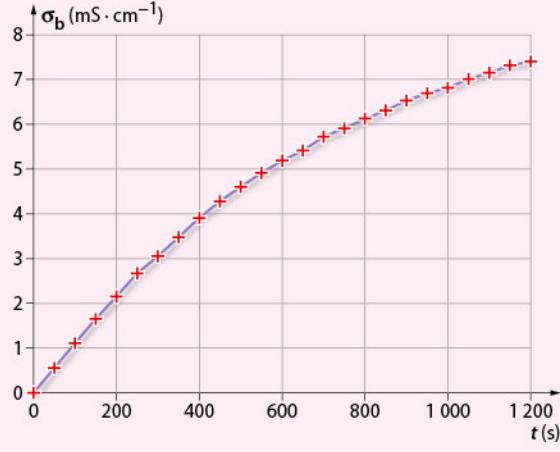
Expérience	Eau	Acétone	2-chloro-2-méthylpropane	Température (en °C)
a ₁	30 g	20 g	1,0 mL	25
a ₂	30 g	20 g	1,0 mL	30
a ₃	30 g	20 g	1,0 mL	40
b	25 g	25 g	1,0 mL	40

DOC 3 Évolution de la conductivité σ au cours du temps t

Expériences a



Expériences b



- En comparant les expériences a₁, a₂ et a₃, et en justifiant brièvement, indiquer l'influence de la température sur la vitesse volumique d'apparition du produit de la réaction.
- En comparant les expériences a₃ et b, indiquer l'influence de la proportion d'eau par rapport à l'acétone sur la vitesse volumique d'apparition du produit de la réaction. Justifier la réponse.
- Définir le temps de demi-réaction.
- Donner la valeur du temps de demi-réaction dans le cas de l'expérience a₃.

45
MIN

7 Une histoire de caféine ! ☕

Selon la légende, le café fut remarqué pour la première fois quelques 850 ans avant notre ère : un berger du Yémen nota que ses brebis étaient dans un état d'excitation inhabituel lorsqu'elles consommaient les baies d'un arbre des montagnes...

On considère que c'est la caféine contenue dans les grains de café de ces baies qui était l'espèce responsable de cette excitation.

Plus la teneur en caféine d'une tasse de café est importante, plus l'excitation du consommateur sera grande.

Le but de l'exercice est de déterminer la concentration en caféine dans deux tasses de thé de provenances différentes, notées boisson **a** et boisson **b**, pour déterminer celui qui est le plus excitant.



DOC 1 Données

- Le thé contient environ 5 % de caféine, mais il contient aussi d'autres substances comme des sucres, des pigments, des graisses...
- Le dichlorométhane a pour densité $d = 1,30$ et se trouve à l'état liquide dans les conditions de l'expérience.
- Le dichlorométhane n'est pas miscible à l'eau.

Solubilité de la caféine :

Dans le dichlorométhane	Dans l'eau à 25 °C	Dans l'eau à 65 °C
importante	faible	très importante

DOC 2 Protocole expérimental et extraction de la caféine

- On extrait la caféine des feuilles de thé et on la purifie.
- Avec la caféine purifiée, on prépare des solutions de différentes concentrations en quantité de matière de caféine.
- À l'aide d'un spectrophotomètre, on mesure ensuite l'absorbance A de ces solutions de caféine.

L'extraction de la caféine se fait en quatre étapes.

Étape 1 :

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, on introduit des feuilles de thé et de l'eau distillée. On chauffe tout en agitant pendant 2 heures.

Étape 2 :

On laisse refroidir le contenu du ballon, puis on le mélange à du dichlorométhane. Seule la phase organique est recueillie.

Étape 3 :

La phase organique est mélangée à du sulfate de magnésium anhydre, puis filtrée.

Étape 4 :

Après évaporation du solvant, on obtient une poudre blanche qui contient principalement de la caféine.

Partie A Extraction de la caféine

1. Dans l'étape 1 de l'extraction de la caféine, quel est le rôle du réfrigérant ?
2. En utilisant les données (doc. 1), justifier le chauffage dans cette première étape.
3. Pour l'étape 2, dessiner le dispositif permettant de recueillir la phase organique et indiquer la position des phases aqueuse et organique.

Dans quelle phase la quasi-totalité de la caféine extraite se trouve-t-elle ? Justifier la réponse.

4. Dans l'étape 2, quelle technique est mise en œuvre ?
5. Quel est le rôle du sulfate de magnésium anhydre utilisé à l'étape 3 ?
6. Il est possible de purifier un solide tel que la caféine extraite. Nommer une technique de purification d'un solide.

Partie B Préparation de solutions de caféine

DOC 3 Matériel à disposition

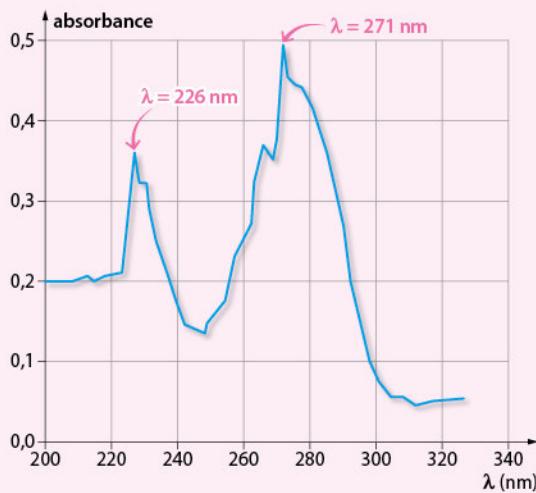
- Béchers de 100 mL et 200 mL
- Fioles jaugées de 5,0 mL, 10,0 mL et 50,0 mL
- Pipettes jaugées de 2,0 mL et 5,0 mL
- Éprouvette graduée de 5 mL

La caféine extraite et purifiée, et le dichlorométhane, sont utilisés pour mettre au point une solution de caféine de concentration en masse $32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

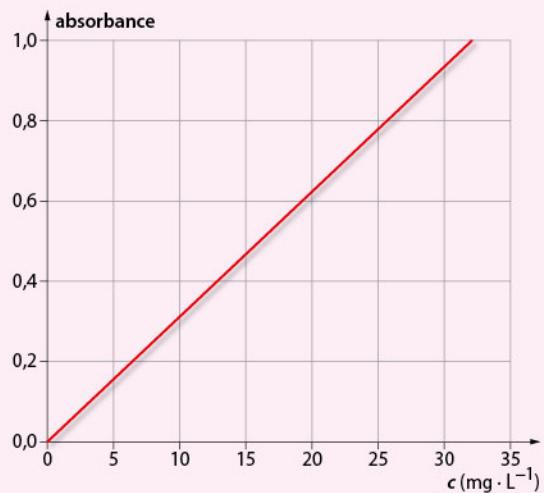
On souhaite ensuite préparer des solutions de concentrations en masse de caféine de $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ et $16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Parmi le matériel fourni (doc. 3), indiquer celui utilisé pour préparer la solution de caféine de concentration en masse $16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Justifier le choix effectué.

DOC 4 Spectre d'absorption d'une des solutions de caféine



DOC 5 Courbe d'étalonnage de la caféine



Partie C Mesure d'absorbance

1. À quelle longueur d'onde faut-il régler le spectrophotomètre pour tracer $A = f(c)$, la courbe d'absorbance A en fonction de la concentration c des cinq solutions de caféine ? Justifier la réponse.
2. Pour cela, peut-on utiliser un spectrophotomètre UV-visible ?
3. La molécule de caféine est-elle colorée ? Justifier la réponse.

4. Sans changer les réglages du spectrophotomètre, on mesure les absorbances A des boissons **a** et **b**. On trouve : $A = 0,17$ pour la boisson **a** et $A = 0,53$ pour la boisson **b**. Quel est le thé le plus excitant pour le consommateur ?
5. Quelle est la concentration en masse de la solution qui a servi à tracer le spectre d'absorption donné (doc. 4) ?