

| |
|-------------------|
| ÉPREUVE DE CHIMIE |
|-------------------|

Durée : 2 heures

Rappel : l'usage de la calculatrice est autorisé.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

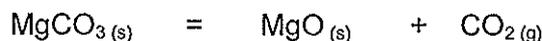
*Cette épreuve porte sur un thème commun : **la chimie et le sport**. Elle est constituée de cinq parties indépendantes et à l'intérieur de ces parties, certaines questions sont elles-mêmes indépendantes. Les correcteurs tiendront compte dans la notation, du respect des consignes, du soin, de la rédaction, de l'orthographe et de la présentation.*

1 La magnésie blanche (4,5 points)

1.1 Le carbonate de magnésium MgCO_3 appelé de manière abusive « magnésie » est une poudre blanche utilisée par les gymnastes ou les grimpeurs en escalade afin d'assécher la paume des mains. Le terme magnésie doit être réservé en toute rigueur à l'oxyde de magnésium de formule MgO .

- 1.1.1 Donner la structure électronique du magnésium et de l'oxygène dans leur état fondamental
- 1.1.2 Le carbonate de magnésium est un composé ionique. Indiquer l'ion stable formé par le magnésium. En déduire la charge portée par l'ion carbonate.
- 1.1.3 Établir la représentation de Lewis de l'ion carbonate. Préciser sa géométrie spatiale.
- 1.1.4 Expérimentalement, on constate que la longueur des liaisons carbone - oxygène est identique dans ce composé. Expliquer cette constatation.

1.2 Par chauffage, le carbonate de magnésium se décompose pour donner de l'oxyde de magnésium et du dioxyde de carbone selon l'équilibre suivant :

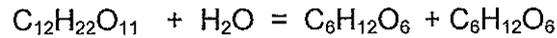


- 1.2.1 Déterminer l'enthalpie standard et l'entropie standard de cette réaction à 298 K.
- 1.2.2 Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction à 298 K.
- 1.2.3 On suppose que l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction sont constantes dans l'intervalle de température de l'étude. Prévoir l'effet d'une élévation de température sur cet équilibre.
- 1.2.4 Calculer les valeurs de la constante de l'équilibre de décomposition du carbonate de magnésium
 - à la température de 298 K ;
 - à la température de 1000 K.
- 1.2.5 Industriellement, l'oxyde de magnésium est produit entre 950 K et 1300 K. Justifier l'intérêt de procéder dans cet intervalle de température.

2 Étude cinétique de l'hydrolyse acide du saccharose (3 points)

Le sportif d'endurance boit avant, pendant et après l'effort de manière régulière, souvent une eau sucrée au saccharose. La première source d'énergie du corps humain provient de la dégradation des glucides comme le saccharose en glucose.

On prépare 100 mL d'une solution contenant 36 g de saccharose acidifiée par 0,1 mol d'acide chlorhydrique. En milieu acide, les ions oxonium H_3O^+ catalysent la réaction. Le saccharose s'hydrolyse alors en donnant du glucose et du fructose selon la réaction suivante :



L'évolution de la concentration d'une solution aqueuse de saccharose [S] en fonction du temps écoulé t conduit aux résultats suivants :

| | | | | | | |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t (min) | 4 | 12 | 16 | 25 | 35 | 44 |
| [S] (mol.L ⁻¹) | 0,975 | 0,836 | 0,774 | 0,651 | 0,538 | 0,452 |

Cette réaction est d'ordre 1 par rapport au saccharose. Sa constante apparente de vitesse de réaction k est une fonction du pH et s'écrit sous la forme :

$$k = k_0 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^n$$

avec k_0 : constante

n : ordre de réaction par rapport aux ions oxonium

- 2.1 Dans l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1 par rapport au saccharose, établir l'expression qui relie la concentration en saccharose [S] et le temps écoulé t.
- 2.2 Vérifier que les résultats expérimentaux sont conformes à cette hypothèse.
- 2.3 Déterminer la valeur de la constante de vitesse k.
- 2.4 Établir la relation entre la constante de vitesse k et le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Calculer ce temps de demi-réaction.
- 2.5 On recommence l'expérience précédente, mais en utilisant une concentration C_2 en acide chlorhydrique de 0,10 mol.L⁻¹. On trouve une constante de vitesse k_2 égale à $1,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Donner l'ordre n de la réaction par rapport aux ions oxonium. Calculer la valeur de la constante k_0 .

3 Teneur en glucose d'un jus d'orange (5 points)

Le sucre est le carburant du muscle lors d'efforts intenses. Il est courant de voir des sportifs ingérer une boisson à base de jus de fruits lors des arrêts.

La teneur en glucides d'un jus d'orange est de l'ordre de 100 g.L⁻¹. Environ 35 % de ces glucides sont du glucose. On veut vérifier la teneur en glucose d'un jus d'orange en utilisant une méthode qui permet de doser uniquement le glucose libre. Le protocole expérimental de ce dosage est donné en annexe.

Principe du dosage :

- ① La dismutation en milieu basique du diiode I_2 de couleur marron foncé, conduit à la formation d'ions iodate IO_3^- et d'ions iodure I^- .
- ② En présence d'un excès d'ions iodate, la fonction aldéhyde du glucose RCHO est oxydée en milieu basique en ion gluconate RCOO^- . Les ions iodate sont alors réduits en ions iodure.

③ On repasse ensuite en milieu acide : les ions iodate n'ayant pas réagi sont régénérés en diiode I_2 .

④ Le diiode restant est dosé par une solution d'ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$. On en déduit la quantité de diiode n'ayant pas réagi et la quantité de glucose dans l'échantillon.

3.1 On étudie la dismutation du diiode ①.

- 3.1.1 Écrire les équations électroniques associées aux couples IO_3^- / I_2 et I_2 / I^- .
- 3.1.2 Établir pour chacun de ces couples l'expression du potentiel de Nernst en fonction des concentrations des espèces dissoutes et du pH.
- 3.1.3 Calculer la valeur du pH, noté pH_c , pour laquelle les potentiels des deux couples seront égaux. On prend $[I] = [IO_3^-] = [I_2] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- 3.1.4 Écrire l'équation de la réaction thermodynamiquement favorisée en milieu basique imposé par la solution tampon de $pH = 10$.

3.2 Écrire l'équation de la réaction qui se produit entre le glucose et l'ion iodate à un pH de 10 lors de l'étape ②.

3.3 On s'intéresse à l'étape ③.

- 3.3.1 Expliquer pourquoi la couleur caractéristique du diiode réapparaît lorsque la solution d'acide chlorhydrique est versée dans la solution.
- 3.3.2 Indiquer le type de réaction d'oxydoréduction qui se produit.
- 3.3.3 Écrire l'équation de cette réaction.

3.4 Lors de l'étape ④, on effectue le dosage du diiode par les ions thiosulfate.

- 3.4.1 Écrire l'équation de la réaction de titrage.
- 3.4.2 En appliquant la conservation de la quantité de matière en diiode, montrer que la relation donnant la concentration en glucose C_0 de la solution S_0 en fonction des concentrations C_1 et C_2 et des volumes V_1 , V_E et V_0 s'écrit sous la forme :

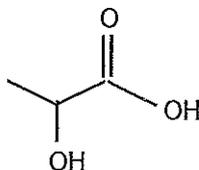
$$C_0 = \frac{C_1 V_1 - 0,5 C_2 V_E}{V_0}$$

- 3.4.3 Calculer la valeur de la concentration C_0 en mol.L^{-1} .
- 3.4.4 En déduire la valeur de la concentration massique C_m du glucose dans le jus d'orange.

4 L'acide lactique (3 points)

Lors d'un effort physique, la demande énergétique des muscles augmente. Au bout d'un certain temps, cette demande s'accompagne de la libération d'acide (2S)-lactique dans le sang. Cet acide est à l'origine des crampes et courbatures musculaires.

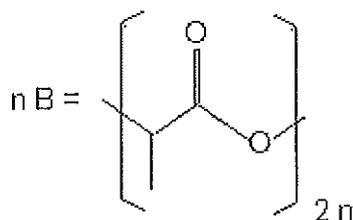
La formule de l'acide lactique est la suivante :



- 4.1 Écrire la formule semi-développée de l'acide lactique puis identifier les groupes fonctionnels présents. Donner son nom en nomenclature officielle.
- 4.2 La molécule d'acide lactique est chirale.
- 4.2.1 Établir la représentation de Cram de l'acide (2S)-lactique.
- 4.2.2 Écrire en projection de Fisher cette molécule.
- 4.3 L'acide lactique est aussi un réactif permettant la synthèse de l'acide polylactique (PLA). Ce polymère possède la particularité d'être biodégradable et est utilisé en chirurgie pour certaines sutures. En milieu acide et sous l'action de la chaleur, deux molécules d'acide lactique noté A, se condensent pour donner un composé intermédiaire cyclique B, appelé lactide :



Sous l'action de la chaleur et d'un catalyseur approprié, le composé B se polymérise en acide polylactique selon la réaction ci-dessous :



- 4.3.1 Écrire la formule semi-développée de B.
- 4.3.2 Nommer les groupements fonctionnels de B.

5 Le paracétamol (4,5 points)

Le paracétamol est une substance active des médicaments de la classe des analgésiques et antipyrétiques, autorisée chez les sportifs.

La synthèse industrielle du paracétamol est réalisée à partir du phénol qui doit lui-même être synthétisé. La première étape du process industriel consiste à fabriquer du cumène à partir du benzène. L'oxydation du cumène suivie d'une hydrolyse conduit entre autre au phénol. On réalise alors une nitration du phénol puis une réduction par le fer. Le *para*-aminophénol est ainsi obtenu. Celui-ci est ensuite transformé en paracétamol par action de l'anhydride acétique.

L'exercice porte sur la première et la dernière étape de cette synthèse industrielle.

5.1 Synthèse du cumène

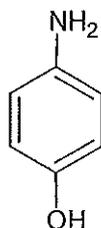
En milieu acide, le benzène réagit avec le propène pour donner un produit C, le cumène.

- 5.1.1 Nommer cette réaction.
- 5.1.2 Écrire la réaction de cette synthèse.
- 5.1.3 Proposer un mécanisme réactionnel.
- 5.1.4 Donner le nom du cumène en nomenclature systématique.

5.2 Obtention du paracétamol

Le paracétamol est obtenu par action sur le *para*-aminophénol de l'anhydride éthanoïque (ou anhydride acétique).

Le *para*-aminophénol dont la formule est donnée ci-dessous, peut-être noté R-NH₂ dans les questions 5.2.1 et 5.2.2 de l'exercice.



- 5.2.1 Écrire la réaction d'obtention du paracétamol.
- 5.2.2 Proposer un mécanisme réactionnel.
- 5.2.3 Donner la formule topologique du paracétamol.
- 5.2.4 Préciser si cette molécule est chirale. Justifier.

ANNEXE

Protocole expérimental de dosage du glucose

Étape 1 - 20,0 mL de jus d'une orange pressée est versé dans une fiole jaugée de 50,0 mL. Après avoir ajusté le niveau d'eau au trait de jauge et avoir agité la solution, la solution obtenue, notée S_0 est versée dans un becher.

Étape 2 - Un volume $V_0 = 20,0$ mL de la solution S_0 est prélevé avec une pipette jaugée et est transféré dans un erlenmeyer. On y ajoute un volume $V_1 = 25,0$ mL d'une solution de diiode $I_{2(aq)}$, de concentration $C_1 = 8,00 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ et un volume de 5 mL d'une solution tampon de façon à fixer le pH à 10. Quand la solution tampon est versée, la coloration caractéristique du diiode disparaît et la solution devient incolore.

On laisse reposer le mélange réactionnel pendant 30 minutes. Puis on chauffe le milieu réactionnel, au bain-marie, à une température d'environ 70°C, pendant environ 5 minutes. On refroidit alors l'erlenmeyer sous l'eau du robinet et on procède à l'étape suivante.

Étape 3 - Au milieu réactionnel, on ajoute un volume de 5 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration 2 mol.L⁻¹ afin de ramener le pH de la solution aux environs de 5. On constate alors que la coloration jaune-brunâtre réapparaît.

Étape 4 - On procède au titrage de la solution obtenue par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C_2 = 5,00 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ en présence d'un indicateur de fin de réaction comme l'empois d'amidon. On trouve un volume équivalent V_E de 16,9 mL.

DONNEES VALABLES POUR L'ENSEMBLE DU SUJET

| Élément | Symbole | Z |
|-----------|---------|----|
| Carbone | C | 6 |
| Oxygène | O | 8 |
| Magnésium | Mg | 12 |

| | MgCO ₃ (s) | MgO(s) | CO ₂ (g) |
|--|-----------------------|---------|---------------------|
| S° en J.mol ⁻¹ .K ⁻¹ à 298 K | 65,7 | 27,0 | 213,8 |
| Δ _f H° en kJ.mol ⁻¹ à 298 K | - 1095,8 | - 601,6 | - 393,5 |

$$\frac{RT}{F} \ln X = 0,06 \log X$$

$$R = 8,314$$

| Couple oxydant / réducteur | Potentiel standard à 25 °C à pH = 0 |
|---|--|
| I ₂ / I ⁻ | 0,62 V |
| S ₄ O ₆ ²⁻ / S ₂ O ₃ ²⁻ | 0,09 V |
| IO ₃ ⁻ / I ₂ | 1,20 V |

Masse molaire du glucose : M = 180 g.mol⁻¹

Masse molaire du saccharose : M = 342 g.mol⁻¹