

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR

BIOTECHNOLOGIE

Durée de l'épreuve : 2 heures

Coefficient : 2,5

SCIENCES PHYSIQUES

Le sujet comporte 7 pages numérotées de 1/7 à 7/7

L'usage de la calculatrice est autorisé.

Rappel : La clarté des raisonnements et la qualité de la rédaction interviendront pour une part importante dans l'appréciation des copies.

Seul l'usage d'une calculatrice électronique, autonome, non imprimante, à entrée unique par clavier, est autorisée pour cette épreuve.

D. CHIMIE GÉNÉRALE (Determination de pKa) (7 points)

Données : A 25 °C : $pK_e = 14$; $pK_D(Ag(NH_3)_2^+) = 7,2$.

Détermination de la valeur du pKa du couple NH_4^+/NH_3 par plusieurs méthodes.

1. On mesure le pH d'une solution de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) de concentration molaire volumique $C_{NH_4Cl} = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$. Sa valeur est de 4,9 à 25°C.

1.1. Écrire l'équation de la réaction de dissociation de NH_4Cl dans l'eau puis l'équation du couple acide-base NH_4^+/NH_3 .

1.2. Déterminer la valeur du pKa du couple NH_4^+/NH_3 en négligeant la dissociation de l'eau.

1.3. Vérifier que la dissociation de l'eau est bien négligeable. Que peut-on dire de la dissociation de NH_4^+ dans le cas présent ?

2. On prépare une solution (S) en mélangeant 100 mL de solution de chlorure d'ammonium de concentration $C_a = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ et 100 mL de solution d'ammoniac de concentration $C_b = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH de la solution (S) obtenue est égal à 9,2.

2.1. Comment nomme-t-on une telle solution (S) ? Quelles sont ses propriétés ?

2.2. Déterminer la valeur du pKa du couple NH_4^+/NH_3 (on négligera la dissociation de NH_4^+ et la protonation de NH_3).

3. On dispose d'une solution du complexe $Ag(NH_3)_2^+$ de concentration molaire volumique égale à $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

3.1. Nommer ce complexe.

3.2. Donner sa géométrie.

3.3. Écrire l'équation de réaction de formation de ce complexe.

3.4. Exprimer sa constante de formation.

4. On ajoute à la solution précédente (question 3), une solution d'acide nitrique concentrée jusqu'à ce que 99% du complexe ait disparu. Le pH de la solution obtenue est égal à 6,00. On négligera la variation de volume liée à l'addition de l'acide nitrique. Par ailleurs, la dissociation du complexe dans la solution avant ajout d'acide nitrique est négligeable et la dissociation de NH_4^+ est également négligeable.

4.1. Écrire l'équation de cette réaction.

4.2. Donner l'expression de la constante d'équilibre de cette réaction et la calculer.

4.3. En déduire la valeur du pKa du couple NH_4^+/NH_3 .



On réalise l'hydrolyse d'un ester **A** ; on obtient deux produits **B** et **C**.

1. L'oxydation par le permanganate de potassium en milieu acide du produit **B** donne une cétone **D**.
L'ozonolyse du 2-méthylbut-1-ène donne du **méthanal** et le produit **D**.

1.1. Déterminer la formule semi-développée et le nom du produit **D**.

1.2. Retrouver la formule semi-développée et le nom du produit **B**. Justifier.

1.3. Écrire l'équation d'oxydo-réduction de **B** par l'ion permanganate.

2. On réalise le dosage du produit **C** par une solution de soude avec suivi pHmétrique. La courbe obtenue est reproduite sur le document 1 à rendre avec la copie.

Déterminer la formule semi-développée et le nom du produit **C** en justifiant la réponse sur le document 1.

3 On fait réagir du dichlore (chloration) en présence de chlorure d'aluminium (AlCl_3) sur le produit **C**.

3.1. Déterminer le nom et la formule semi-développée du produit organique obtenu. Justifier.

3.2. Quel est le rôle du chlorure d'aluminium ?

3.3. Donner le mécanisme réactionnel du dichlore sur le chlorure d'aluminium. Quel type d'intermédiaire réactionnel obtient-on ?

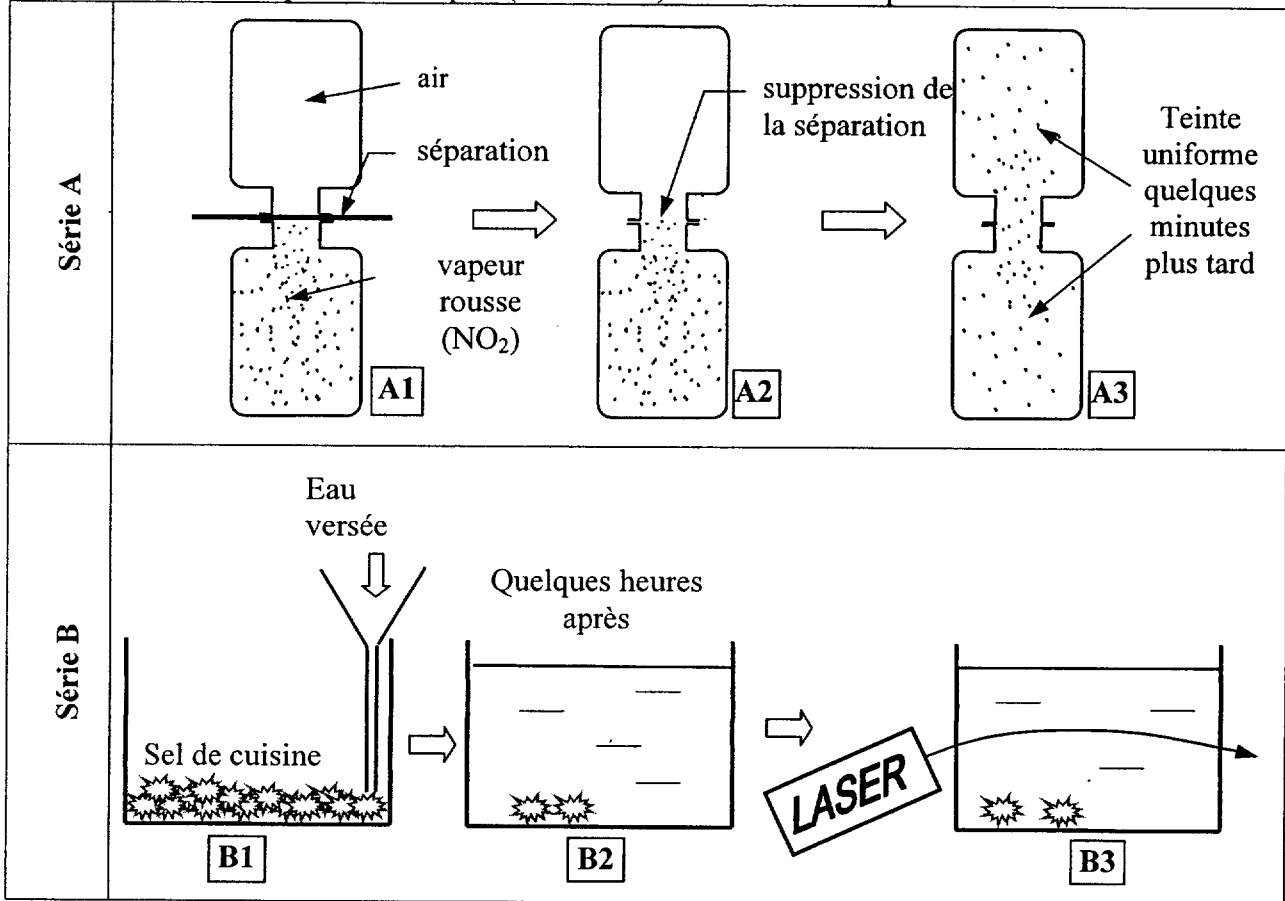
3.4. A quel type de réaction appartient cette réaction de chloration ?

4. Connaissant la nature des produits de l'hydrolyse de l'ester, donner la formule semi-développée et le nom de l'ester **A**.



1. Présentation qualitative du phénomène de diffusion.

Les deux séries d'expériences ci-après (série A et B) sont couramment présentées.



1.1. En s'appuyant sur ces expériences, décrire et expliquer le phénomène de diffusion.

1.2. De ces schémas, quel est celui qui met en évidence un gradient de concentration ? Justifier.

2. Étude quantitative.

Deux compartiments A et B de volume V_A et V_B égal à 1 L chacun, sont séparés par une membrane poreuse perméable de surface $S = 100 \text{ cm}^2$ et d'épaisseur $e = 100 \text{ }\mu\text{m}$.

Le compartiment A contient initialement une solution d'urée de concentration de $60 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

On renouvelle constamment l'eau pure du compartiment B et l'évolution de la concentration en masse d'urée C_A dans le compartiment A est donnée par le tableau reproduit sur le document 2 à rendre avec la copie.

2.1. Compléter le tableau et tracer la représentation graphique de $\ln c_A = f(t)$, évolution du logarithme népérien de la concentration en masse en fonction du temps, sur le document 2.

2.2. Déduire de la représentation graphique l'équation de la courbe obtenue et montrer que la fonction est de la forme $c_A = c_{A0} \cdot e^{-kt}$.

2.3. Déterminer c_{A0} et k en précisant les unités S.I.

3. La loi de Fick exprimant le débit massique de soluté diffusé en fonction du gradient de concentration permet de montrer que dans le cadre de cet exemple :

$$k = \frac{D \cdot S}{V_A \cdot e}$$

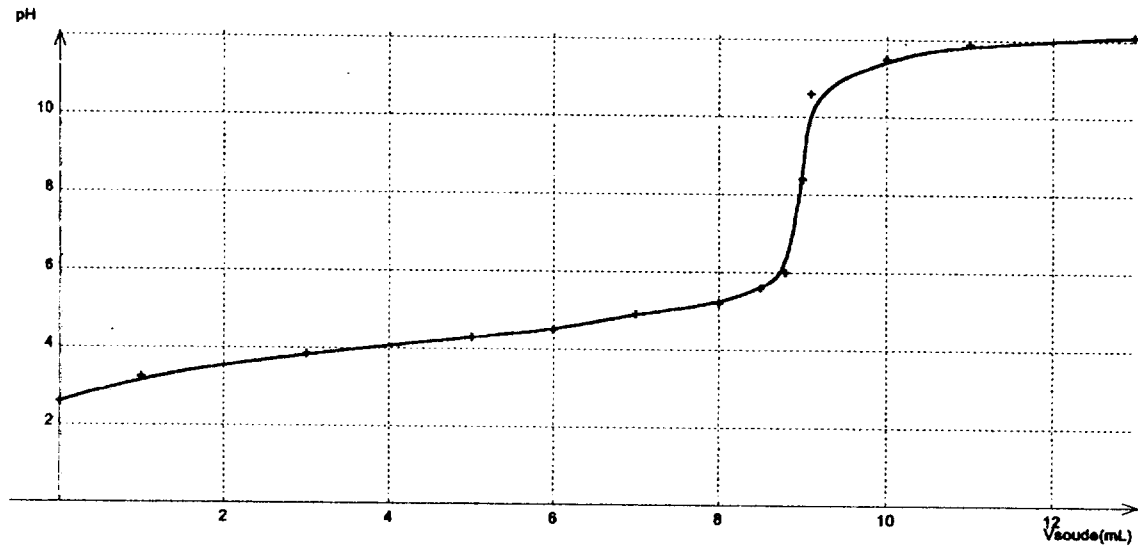
avec D : la constante de diffusion
S : la surface de la membrane
V_A : le volume du compartiment
e : l'épaisseur de la membrane

3.1. Calculer la constante de diffusion de l'urée ainsi que son unité S.I.

3.2. En supposant la valeur de k proche de $8 \cdot 10^{-5}$ unité S.I, calculer la durée nécessaire pour que la concentration en urée diminue de moitié.

Document à rendre avec la copie

Document 1



Données : A 25 °C : $pK_a (Cl_3CHCOOH \text{ (acide trichloroacétique)} / Cl_3CHCOO^-) = 0,7$
 $pK_a (COOH-CH_2-COOH \text{ (acide malonique)} / COOH-CH_2-COO^-) = 2,8$
 $pK_a (C_6H_5-COOH \text{ (acide benzoïque)} / C_6H_5-COO^-) = 4,2$

Déterminer la formule semi-développée et le nom du produit **C** parmi les trois acides ci-dessus en justifiant la réponse.

Document à rendre avec la copie

Document 2

t durée en s	0	2000	4000	6000	8000	10 000	12 000
c_A en kg.m^{-3}	60	50	43	36	31	27	23
$\ln c_A$							

