

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR

BIOTECHNOLOGIE SCIENCES PHYSIQUES

SESSION 2007

Durée : 2 heures

Coefficient : 2,5

L'utilisation de la calculatrice est autorisée

L'emploi de toutes les calculatrices programmables, alphanumériques ou à écran graphiques est autorisée à condition que leur fonctionnement soit autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimante (circulaire n°99-018 du 1-02-1999).

*Dès que ce sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.
Ce sujet comporte 6 pages numérotées de 1 à 6.*

Il est rappelé aux candidats que la qualité de la rédaction, la clarté et la précision des raisonnements entreront pour une part importante dans l'appréciation des copies.

Le candidat devra impérativement se conformer à l'ordre et à la numérotation des questions posées.

I. - SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ET CHIMIE ORGANIQUE (22 points)

On donne le tableau de quelques fréquences caractéristiques en spectroscopie infrarouge en **annexe 1**.

1. Un composé organique (A), de formule brute ($C_5H_{12}O$), présente dans l'infrarouge une large bande d'absorption aux environs de $3\ 300\ cm^{-1}$, ainsi qu'une autre beaucoup plus fine à $3\ 600\ cm^{-1}$.

- a) De quel groupement fonctionnel ces deux bandes révèlent-elles la présence ?
- b) À quelle catégorie de composés organiques la substance (A) appartient-elle ?

2. Un composé (B) de formule $C_5H_{10}O$ se caractérise par la présence dans l'infrarouge moyen d'une bande d'absorption à $1730\ cm^{-1}$. Il donne un précipité jaune avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH).

- a) Quel est le groupement fonctionnel présent dans le composé (B) ?
- b) Calculer la longueur d'onde λ à laquelle se situe la bande d'absorption dans l'infrarouge.
- c) A quelles catégories de composés organiques la substance (B) peut-elle appartenir ?

3. (B) est en fait obtenu à partir de (A) par oxydation par une solution acidifiée de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$). (B) donne un test négatif au réactif de Fehling. Le composé (B) est analysé en RMN. Le spectre 1H du composé (B) ainsi qu'une table de déplacements chimiques sont donnés en **annexe 2**.

- a) En déduire la catégorie de composés organiques à laquelle appartient (B).
- b) Quelle est la classe du composé organique (A) ?

BOE 3 SC

- c) Proposer une structure du composé (B) cohérente avec le spectre RMN et les questions précédentes. Préciser le nom de (B).
- d) En déduire la formule et le nom de (A).
- e) Le composé (A) possède-t-il un carbone asymétrique ? Dans l'affirmative, représenter le stéréo-isomère de configuration absolue S.
- f) Écrire et équilibrer la réaction d'oxydoréduction permettant d'obtenir (B) à partir de (A). On donne le couple redox : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$.

II. - ÉQUILIBRES ACIDO-BASIQUES (13 points)

Les questions (1. et 2.) sont indépendantes.

Soit une solution aqueuse (S_A) contenant de l'acide méthanoïque à la concentration $c = 2,30 \text{ mmol.L}^{-1}$.

1. Cette solution présente à $25,0^\circ\text{C}$ un pH égal à 3,25.

- a) Écrire l'équation de la réaction de dissociation de l'acide dans l'eau puis donner l'expression de la constante d'équilibre associée.
- b) Exprimer les concentrations molaires des espèces (HCO_2H) et (HCO_2^-) en fonction de (c) et du pH.
- c) En déduire la valeur de la constante d'équilibre (K_A), puis celle de la grandeur ($\text{p}K_A$), cette dernière étant donnée avec deux décimales.

2. On mélange la solution précédente à une solution (S_B) de base forte (K^+HO^-) de concentration molaire $c' = 8,00 \text{ mmol.L}^{-1}$; les volumes employés sont respectivement :

$$V_A = 100,0 \text{ cm}^3 ; V_B = 50,0 \text{ cm}^3.$$

- a) Écrire l'équation de la réaction prépondérante intervenant au cours du mélange des deux solutions.
- b) Quel est le réactif en excès ? Justifier votre réponse.
- c) Déterminer les concentrations molaires de toutes les espèces majoritaires et le pH du milieu à l'état final.
Le produit ionique de l'eau est égal à $1,00 \cdot 10^{-14}$ à la température envisagée ($25,0^\circ\text{C}$).

III. VISCOSITÉ DES LIQUIDES. (8 points)

Les questions (1. et 2.) sont indépendantes.

Un viscosimètre d'Ostwald comporte un tube capillaire vertical (T) surmonté d'une ampoule (A) munie de deux index (I_1 , I_2), et dont l'extrémité inférieure plonge dans le liquide étudié.

L'ampoule étant préalablement remplie par aspiration, on laisse le liquide s'écouler par gravité et on mesure la durée de l'écoulement (t) correspondant au passage de la surface libre de l'index I_1 à l'index I_2 .

Cette durée (t) est proportionnelle à la viscosité (η) du liquide et inversement proportionnelle à sa masse volumique (ρ), ce que l'on exprime par la relation :

$$t = \frac{1}{K} \times \frac{\eta}{\rho}$$

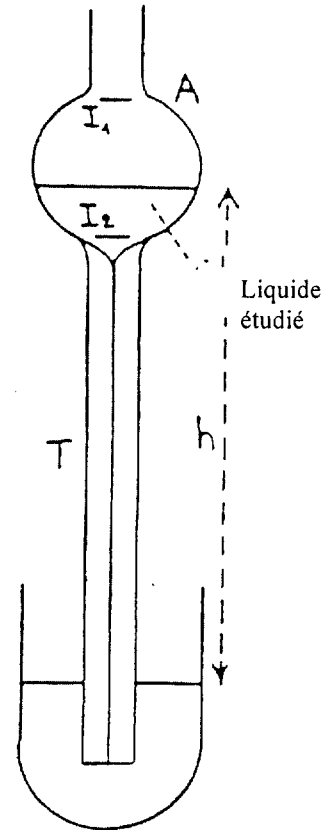
K représente la constante d'étalonnage de l'appareil.

La viscosité admet pour unité SI, le poiseuille (noté $P\ell$) qui correspond à $1 \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

1. L'expérience a été réalisée avec deux liquides à $20,0^\circ\text{C}$:
 - le propan-1-ol de viscosité connue $\eta_0 = 2,256 \text{ mP}\ell$, et de masse volumique $\rho_0 = 0,8021 \text{ g.cm}^{-3}$
 - l'acide méthanoïque qui présente une masse volumique $\rho = 1,2178 \text{ g.cm}^{-3}$

Elle a conduit aux résultats suivants :

- pour le propan-1-ol, $t_0 = 314,8 \text{ s}$;
- pour l'acide méthanoïque $t = 165,8 \text{ s}$.



- a) Expliquer sommairement, de façon qualitative, pourquoi :
 - ✓ le temps d'écoulement est fonction croissante de la viscosité du liquide.
 - ✓ ce même temps est fonction décroissante de sa masse volumique.
 - b) Établir l'expression de la viscosité (η) de l'acide méthanoïque en fonction des autres données (η_0 , ρ_0 , t_0 , ρ , t).
 - c) La calculer avec une précision convenable.
2. Constante d'étalonnage du viscosimètre
 - a) Exprimer la constante d'étalonnage (K) de l'appareil en fonction des données relatives au liquide de référence (le propan-1-ol).
 - b) La calculer en utilisant les unités de base de la mécanique ; mentionner l'unité finale accompagnant le résultat.

IV. THERMODYNAMIQUE (7 points)

Les questions sont indépendantes.

L'oxydation de l'acide méthanoïque par le dibrome en solution aqueuse est caractérisée à 25,0°C (soit 298,15 K) par :



- une variation d'entropie standard $\Delta_r S^0 = -11,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;
- une constante d'équilibre $K = 1,051.10^{42}$.

1.

a) Exprimer puis calculer les variations d'enthalpie libre standard ($\Delta_r G^0$) et d'enthalpie standard ($\Delta_r H^0$) relatives à la réaction considérée à la même température (on donne $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

b) L'oxydation de l'acide méthanoïque est-elle spontanée dans les conditions standard ? Cette réaction est-elle endo ou exothermique ? Justifier votre réponse.

2. Exprimer ($\Delta_r S^0$) en fonction des entropies molaires standard des diverses espèces intervenant dans l'équation de la réaction et en déduire celle de l'acide méthanoïque.

Données :

$$S_{\text{CO}_2}^0 = 117,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}; \quad S_{\text{Br}_2}^0 = 130,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$S_{\text{Br}^-}^0 = 82,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}; \quad S_{\text{H}^+}^0 = 0.$$

Annexe 1

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

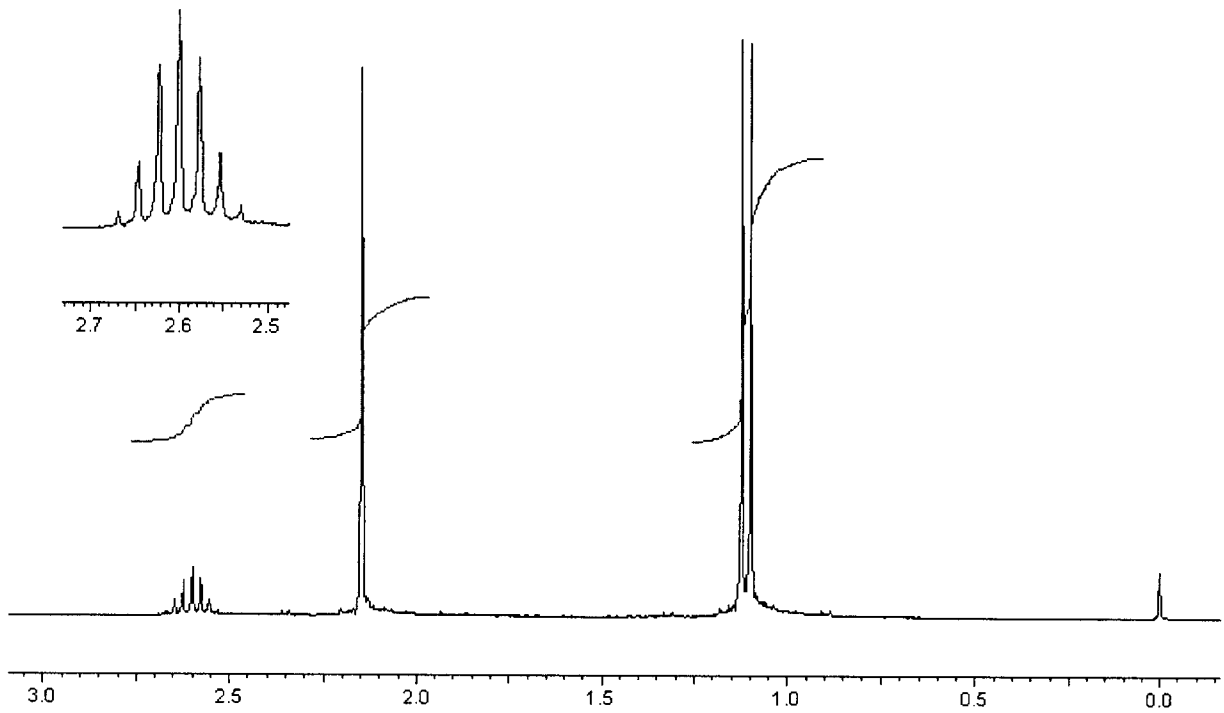
Liaison + Environnement	Nature	Nbre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité ⁽¹⁾
C _{sp3} - H	Valence	2810 - 3000	F
C _{sp3} - H (CH ₃ -)	Déformation	1365 - 1385	F
C _{sp2} - H	Valence	3000 - 3100	m
C _{sp2} - H	Déformation	790 - 960	F
C _{sp2} - H (aromatique)	Valence	3030 - 3080	m
C _{sp2} - H (aromatique monosubstitué)	Déformation (hors du plan)	690 - 770	F
		730 - 770	F
C _{sp2} - H (aromatique ortho.-disubstitué)	Déformation (hors du plan)	735 - 770	F
C _{sp2} - H (aromatique méta.-disubstitué)	Déformation (hors du plan)	680 - 725	m
		750 - 810	F
C _{sp2} - H (aromatique para.-disubstitué)	Déformation (hors du plan)	800 - 860	F
C _{sp2} - H (aromatique 1,2,3 substitué)	Déformation (hors du plan)	685 - 720	m
		770 - 800	F
C _{sp2} - H (aromatique 1,2,4 substitué)	Déformation (hors du plan)	800 - 860	F
		860 - 900	m
C _{sp2} - H (aromatique 1,2,5 substitué)	Déformation (hors du plan)	675 - 730	F
		810 - 865	F
C _{sp2} - H (aldéhyde)	Valence	1750 - 2900	m
C _{sp} - H	Valence	3300 - 3310	m
O - H (libres)	Valence	3580 - 3670	F
O - H (alcool et liaison H)	Valence	3200 - 3400	F
O - H (acide carboxylique)	Valence	2500 - 3200	F
N - H (amines + imines)	Valence	3100 - 3500	m
N - H (amides)	Valence	3100 - 3500	F
C - C	Valence	1000 - 1250	F
C = C	Valence	1625 - 1680	m
C ≡ C	Valence	2100 - 2250	f
C = C (aromatique) si le cycle est conjugué, ces deux bandes sont déplacées de - 20 et - 40 cm ⁻¹ et l'intensité de ces bandes devient forte.	Valence	Vers 1600	m
		Vers 1500	m
C - O	Valence	1050 - 1450	F
C = O (aldéhydes et cétones)	Valence	1650 - 1730	F
C = O (acides)	Valence	1680 - 1710	F
C = O (esters)	Valence	1700 - 1740	F
C = O (anhydrides)	Valence	1700 - 1840	F
		(2 bandes)	
C = O (amides)	Valence	1650 - 1700	F
C - N	Valence	1000 - 1400	F
C = N	Valence	1600 - 1680	F
C ≡ N	Valence	2120 - 2260	m, F
C - F	Valence	1000 - 1400	F
C - Cl	Valence	700 - 800	F
C - Br	Valence	600 - 750	F
C - I	Valence	500 - 600	F
N = O	Valence	1510 - 1580	F
		1325 - 1365	F

⁽¹⁾ F = forte

m = moyenne

f = faible

Annexe 2



Spectre RMN ^1H du composé (B) avec agrandissement aux alentours de 2,6 ppm.



Groupe fonctionnel	Déplacement chimique
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	~1.0
$\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	~2.0
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-$	~3.8
$-\text{C} \equiv \text{CH}$	~2.5
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	~2.1
$\text{CH}_3-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	~2.9
$\text{R}-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	~3.3
$\text{R}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	~2.3
$\text{CH}_3-\text{O}-$	~3.7
$\text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-$	~3.5
$\text{R}-\text{OH}$	~4.5-5.5
$\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{CH}_2$	~4.6-6.0
$-\text{CH}=\text{CH}-$	~5.5-6.5
	~7.0-7.5
	~7.5-8.5
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	~9.5-10.5
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	~10.5-12.0

Table de déplacements chimiques de noyaux ^1H dans le TMS.