



**LE RÉSEAU DE CRÉATION
ET D'ACCOMPAGNEMENT PÉDAGOGIQUES**

**Ce document a été mis en ligne par le Canopé de l'académie de Bordeaux
pour la Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel.**

Ce fichier numérique ne peut être reproduit, représenté, adapté ou traduit sans autorisation.

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR BIOTECHNOLOGIES

SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES

SESSION 2015

DURÉE DE L'ÉPREUVE : 2h

COEFFICIENT : 1

Matériel autorisé :

Toutes les calculatrices de poche y compris les calculatrices programmables, alphanumériques ou à écran graphique que leur fonctionnement soit autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimante (Circulaire n°99-186, 16/11/1999).

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.
Le sujet se compose de 9 pages, numérotées de 1 sur 9 à 9 sur 9.

L'ANNEXE 1 PAGE 6 EST À RENDRE AVEC LA COPIE.

Les données sont en italique.

Les données numériques sont indiquées dans chaque exercice.

La correction de l'épreuve tiendra le plus grand compte de la clarté dans la conduite de la résolution et dans la rédaction de l'énoncé des lois, de la compatibilité de la précision des résultats numériques avec celle des données de l'énoncé (nombre de chiffres significatifs), du soin apporté aux représentations graphiques éventuelles et de la qualité de la langue française dans son emploi scientifique.

I. SPECTROPHOTOMÉTRIE ET CHIMIE GÉNÉRALE (30 points)

Étude d'une solution aqueuse de lugol

Cet exercice comporte une partie 1 de physique sur la spectrophotométrie et une partie 2 de chimie générale.

Les deux parties sont indépendantes.

Données pour les deux parties :

- Une solution aqueuse diluée de diiode dans l'iodure de potassium est jaune pâle ; plus concentrée, elle est marron.
- Masse molaire atomique de l'iode : $M(I) = 127 \text{ g.mol}^{-1}$
- Potentiels standard d'oxydo-réduction des couples oxydant / réducteur à 298 K :
 $I_2(aq) / I^-(aq) : E^\circ_1 = 0,62 \text{ V}$,
 $S_4O_6^{2-}(aq) / S_2O_3^{2-}(aq) : E^\circ_2 = 0,09 \text{ V}$
- 1 Faraday : $1 F = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- Enthalpie libre standard de réaction pour une réaction d'oxydo-réduction :
 $\Delta_r G^\circ = -n.F.(E^\circ_{\text{ox}} - E^\circ_{\text{red}})$
avec n le nombre total d'électrons échangés au cours de la réaction d'oxydo-réduction.
- Relation entre la constante d'équilibre et l'enthalpie libre standard de réaction :

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}$$

Afin de réaliser le test de Gram sur un prélèvement biologique, le technicien d'un laboratoire doit utiliser une solution aqueuse de lugol dont le principe actif est le diiode (I_2). Ses caractéristiques sont les suivantes : 1,0 g de diiode et 2,0 g d'iodure de potassium (KI) pour 100 mL de solution.

Le laboratoire n'a pas été livré et le technicien souhaite utiliser la solution contenue dans un ancien flacon. On notera S_0 cette solution.

Pour qu'elle convienne à la réalisation du test, sa concentration en diiode ne doit pas s'écarter de plus de 10 % de la concentration préconisée.

Le technicien se propose donc de réaliser deux dosages du diiode : l'un par étalonnage en utilisant un spectrophotomètre (**partie 1**) et l'autre par titrage avec une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ($S_2O_3^{2-}(aq) + 2 Na^+(aq)$) (**partie 2**).

Remarques :

La solution aqueuse de lugol doit son nom au médecin français Jean Guillaume Auguste Lugol.

PARTIE 1 : SPECTROPHOTOMÉTRIE (14 points)

1. Étude du spectrophotomètre

Le spectrophotomètre utilisé exploite une gamme de longueur d'onde allant de 350 nm à 750 nm. Son monochromateur comporte un réseau possédant 1200 traits par millimètre.

La formule d'un réseau est : $\sin i' - \sin i = k.n.\lambda$.

- 1.1. À l'aide du schéma de l'**annexe 1 page 6**, donner la signification des différents termes figurant dans cette formule, et préciser les unités dans le système international.
- 1.2. Donner la définition du pas du réseau.
- 1.3. Le réseau est utilisé en incidence normale. Déterminer les angles d'émergence correspondant aux deux extrémités du spectre pour l'ordre 1.

2. Dosage par spectrophotométrie

Le technicien a préparé des solutions aqueuses de diiode dans l'iodure de potassium pour différentes concentrations en diiode, et réalisé la courbe d'étalonnage donnée en **annexe 1 page 6 à rendre avec la copie**.

La solution aqueuse de lugol à tester est diluée 100 fois. Cette nouvelle solution sera notée S_1 .

L'absorbance de la solution S_1 vaut 1,4.

- 2.1. Énoncer la loi de Beer-Lambert en précisant la signification de chacun des termes.
- 2.2. En vous aidant de la courbe de l'annexe 1 page 6 à rendre avec la copie, expliquer en quoi la loi de Beer-Lambert est bien vérifiée.
- 2.3. À l'aide d'une construction graphique sur la courbe de l'annexe 1 page 6 à rendre avec la copie, déterminer la concentration molaire C_1 de la solution diluée S_1 . En déduire la concentration molaire C_0 de la solution S_0 .
- 2.4. La concentration massique en diiode de l'ancien flacon est-elle compatible avec les caractéristiques attendues pour le test de Gram ?
- 2.5. Pourquoi avoir dilué la solution S_0 de lugol pour réaliser ce dosage ?

PARTIE 2 : CHIMIE GÉNÉRALE (16 points)

1. Dosage par titrage

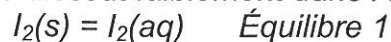
La solution aqueuse de lugol est diluée 100 fois. Cette nouvelle solution sera notée S_1 comme dans la partie 1.

On dose un volume $V_1 = 20,0$ mL de la solution aqueuse S_1 avec une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ($S_2O_3^{2-}(aq) + 2 Na^+(aq)$) de concentration molaire $C_2 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est atteinte pour un volume de solution aqueuse de thiosulfate de sodium versé égal à $V_2 = 8,1$ mL.

- 1.1. Écrire les demi-équations associées aux deux couples oxydant / réducteur mis en jeu.
- 1.2. Écrire l'équation de la réaction support de ce titrage.
- 1.3. Calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de cette réaction, ainsi que sa constante d'équilibre K à la température de 298 K à partir des potentiels standard d'oxydo-réduction des couples oxydant / réducteur en présence.
- 1.4. La valeur de la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction de titrage est-elle compatible avec l'utilisation de cette réaction pour réaliser ce titrage ? Expliquer.
- 1.5. Déterminer la concentration molaire C_1 en diiode de la solution S_1 .
En déduire la concentration molaire C_0 en diiode de la solution S_0 .
- 1.6. Calculer la concentration massique C_{m0} en diiode de la solution S_0 . Ce résultat est-il en accord avec celui obtenu par le dosage par spectrophotométrie ?

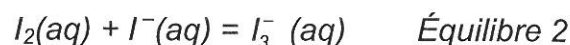
2. Réflexion sur l'obtention d'une solution aqueuse de lugol

Le diiode est un solide violet qui se dissout faiblement dans l'eau selon l'équation de réaction :



La solubilité du diiode dans l'eau pure est $s = 1,34 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

- 2.1. Calculer la concentration massique C_m d'une solution aqueuse saturée de diiode.
- 2.2. Une solution aqueuse de lugol est obtenue en dissolvant 1,0 g de diiode ($I_2(s)$) et 2,0 g d'iodure de potassium ($KI(s)$) dans 100 mL d'eau.
En comparant la masse de diiode dissoute dans un litre de solution aqueuse de lugol à la solubilité du diiode dans l'eau pure, montrer que le diiode se dissout plus facilement en solution aqueuse contenant des ions iodure que dans l'eau pure.
- 2.3. En solution aqueuse le diiode et les ions iodure donnent un complexe de formule $I_3^-(aq)$ selon l'équation de réaction :



La constante de formation K_F de ce complexe est égale à $7,50 \times 10^2$.

- 2.3.1. Donner l'expression de la constante de formation K_F en fonction des concentrations molaires.
- 2.3.2. Expliquer quelle est l'influence de l'ajout des ions iodure sur l'équilibre 2.
- 2.3.3. En déduire l'influence de l'ajout des ions iodure sur la solubilité du diiode.

II. CHIMIE ORGANIQUE (20 points)

Autour de l'acide lactique

L'acide lactique joue un rôle dans différents processus biochimiques. Il sert également de base à de nombreuses synthèses organiques.

Son obtention par fermentation conduit à un seul stéréoisomère : l'acide (L)-lactique.

Les quatre parties sont indépendantes.

1. Étude de la structure de l'acide lactique

L'acide lactique a pour formule semi-développée : $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$

- 1.1. Recopier la formule semi-développée de l'acide lactique sur la copie
Entourer les groupes fonctionnels présents dans la molécule d'acide lactique, et les nommer.
- 1.2. En utilisant la méthode VSEPR, déterminer la géométrie autour des atomes de carbone portant les groupes fonctionnels.
- 1.3. Identifier l'atome de carbone asymétrique présent dans cette molécule. Justifier.
- 1.4. Écrire la représentation de Fischer de l'acide (L)-lactique.
- 1.5. L'acide (L)-lactique est-il de configuration R ou S ? Expliquer en dessinant la représentation de Cram de la molécule et en donnant l'ordre de priorité des différents groupements.
- 1.6. L'acide lactique obtenu par synthèse chimique conduit à un mélange racémique. Qu'appelle-t-on mélange racémique ?

2. Synthèse du lactate d'éthyle

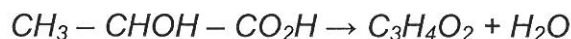
Le lactate d'éthyle, initialement utilisé comme additif alimentaire, trouve un usage accru comme solvant. Il peut être fabriqué à partir de l'acide lactique et de l'éthanol.

- 2.1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide lactique et l'éthanol en utilisant les formules semi-développées. À quelle famille le composé organique formé appartient-il ?
- 2.2. Comment nomme-t-on une telle réaction ?
- 2.3. Donner deux caractéristiques de cette réaction.

3. Synthèse de l'acide acrylique

L'acide acrylique de formule brute $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ est utilisé dans la fabrication de certaines matières plastiques.

Il peut être synthétisé en chauffant l'acide lactique en présence d'acide sulfurique selon l'équation de réaction :



- 3.1. De quel type de réaction s'agit-il ?
- 3.2. Donner la formule semi-développée du produit obtenu.
- 3.3. Le produit obtenu est-il optiquement actif ? Justifier la réponse.
- 3.4. Le produit obtenu existe-t-il sous plusieurs formes diastéréoisomères ? Justifier la réponse.

4. Synthèse de l'acide pyruvique

Sous certaines conditions, l'acide (L)-lactique peut être oxydé en acide pyruvique de formule brute $C_3H_4O_3$.

Le spectre IR de l'acide lactique présente entre autres signaux une bande très large et très intense entre 2500 et 3600 cm^{-1} .

Le spectre IR de l'acide pyruvique présente dans la même zone une bande bien moins intense et qui ne s'étend que de 2900 à 3200 cm^{-1} .

- 4.1. Quelle fonction est susceptible d'être oxydée lors de cette réaction ? Les informations IR fournies sont-elles en accord avec cette proposition ?
- 4.2. Exploiter le spectre RMN de l'acide pyruvique donné en **annexe 2 page 7**. pour proposer une structure de l'acide pyruvique. Écrire la formule semi-développée. Attribuer les signaux aux différents atomes d'hydrogène en justifiant. Expliquer le fait qu'il n'y ait que des singulets.

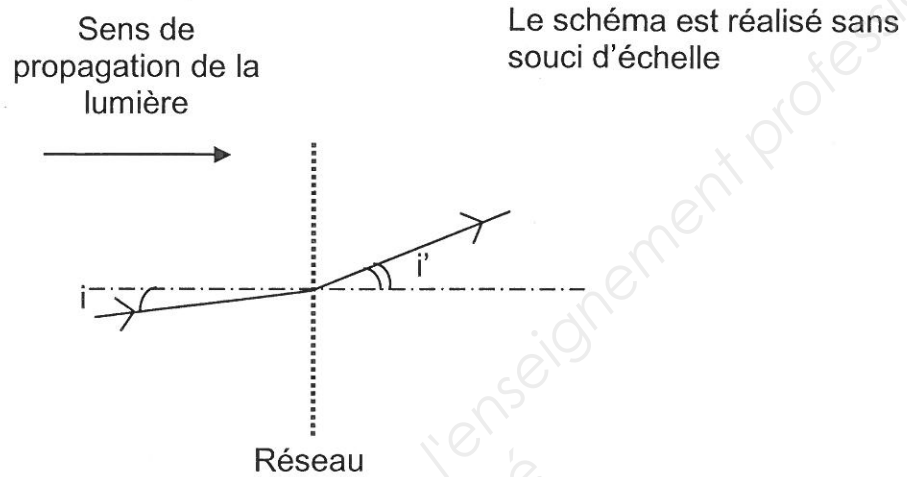
ANNEXE 1

À RENDRE AVEC LA COPIE

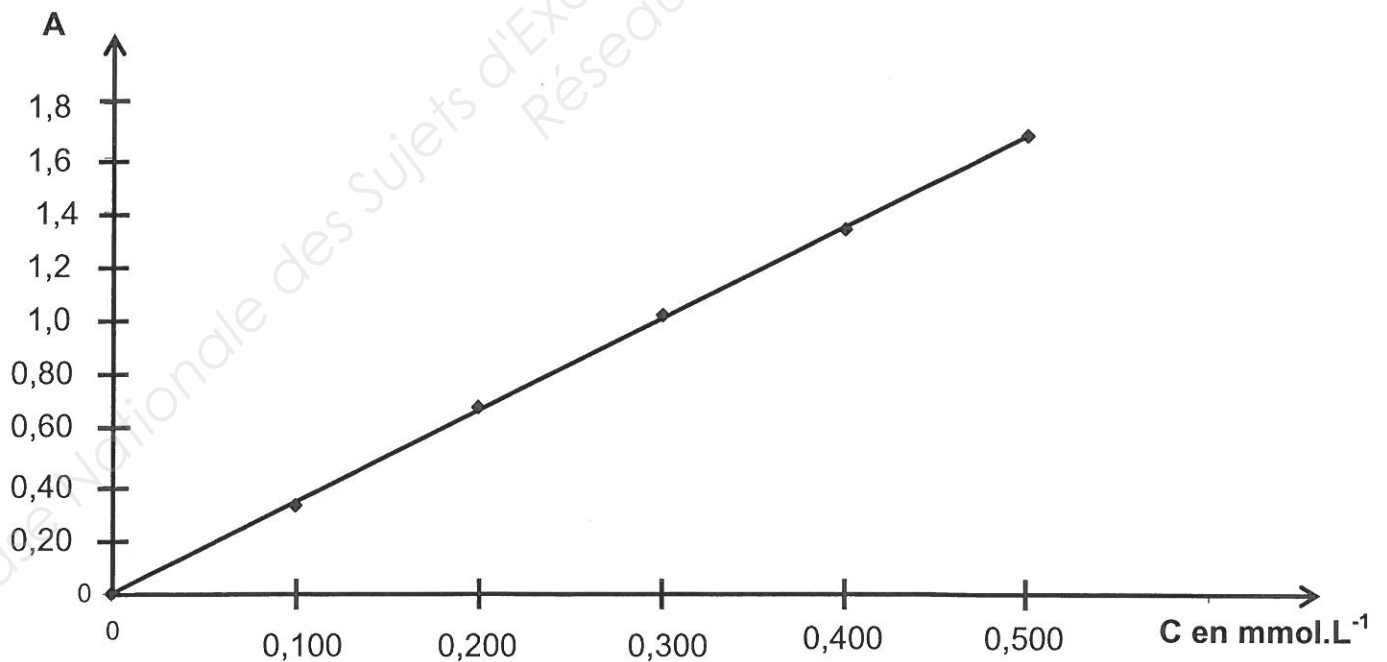
I. CHIMIE GÉNÉRALE ET SPECTROPHOTOMÉTRIE

Étude d'une solution de lugol

1. Étude du spectrophotomètre

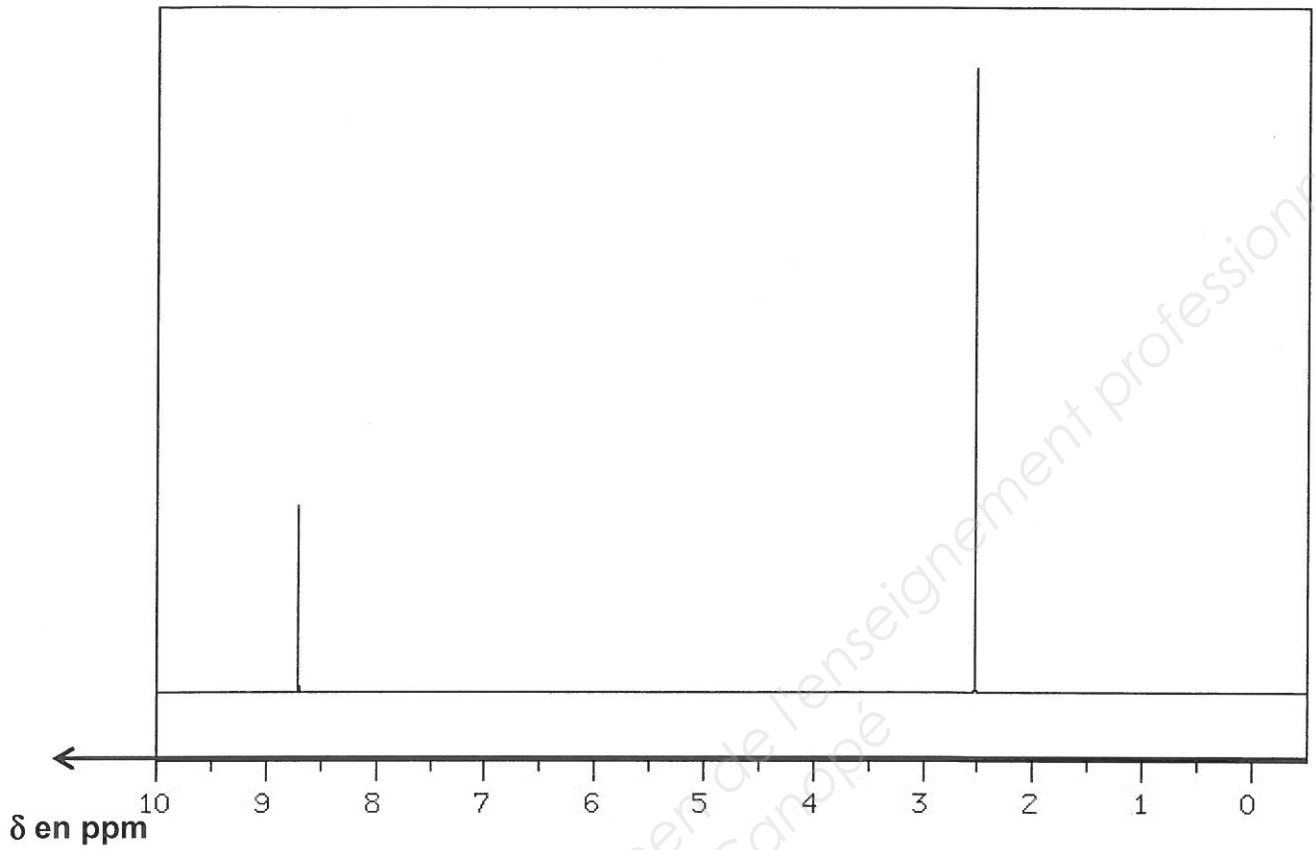


2. Dosage par spectrophotométrie



Courbe d'étalonnage : évolution de l'absorbance A d'une solution aqueuse de diiode dans l'iodure de potassium en fonction de sa concentration en diiode.

ANNEXE 2



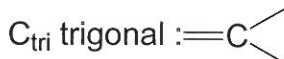
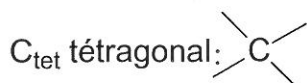
Speetre RMN de l'acide pyruvique

ANNEXE 3

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation

Liaison	Espèce	Nature des vibrations	Nombre d'onde cm^{-1}	Intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H	Alcool ou phénol libre	Valence	3590-3650	F (fine)
O-H	Alcool ou phénol lié	Valence	3200-3600	F (large)
N-H	Amine primaire	Valence	3300-3500	m (2 bandes)
N-H	Amine secondaire	Valence		m (1 bande)
N-H	Amide	Valence	3100-3500	F
C _{di} -H	Alcyne	Valence	≈ 3300	m ou f
C _{tri} -H	Alcène	Valence	3030-3100	m
C _{tri} -H	Aromatique	Valence	3000-3100	m
C _{tet} -H	Alcane	Valence	2850-3000	F
C _{tri} -H	Aldéhyde	Valence	2700-2900	m (2 bandes)
OH	Acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m (large)
C≡C	Alcyne	Valence	2100-2260	f
C _{tri} =O	Aldéhyde et cétone	Valence	1650-1730 abaissement de 20 à 30 cm^{-1} si conjugaison	F
C _{tri} =O	Acide carboxylique	Valence	1700-1725	F
C _{tri} =O	Ester	Valence	1735-1750	F
C _{tri} =O	Amide	Valence	1630-1700	F
C _{tri} =C _{tri}	Alcène	Valence	1620-1690	m
C _{tri} =C _{tri}	Aromatique	Valence	1450-1600	Variable (3 ou 4 bandes)
N-H amine	Amine	Déformation	1560-1640	F ou m
-NO ₂	Groupe nitro	Valence	1540-1570 et 1340-1390	F (2 bandes)
C _{tet} -H	Alcane	Déformation	1430-1480	F
C _{tet} -H (CH ₃)	Alcane	Déformation	1370-1390	F (2 bandes)
C _{tet} -O	Alcool	Valence	1010-1200	F
C _{tet} -N	Amine	Valence	1020-1250	m
C _{tri} -H de - HC=CH- (E)	Alcène	Déformation	960-970	F
(Z)		Déformation	670-730	m
C _{tri} -H	Aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F (2 bandes)
C _{tri} -H	Aromatique 1,2-disubstitué	Déformation	735-770	F
	Aromatique 1,3-disubstitué	Déformation	750-800 et 680-720	F et m (2 bandes)
	Aromatique 1,4-disubstitué	Déformation	800-860	F
C-Cl	Chlorure d'alkyle ou d'aryle	Valence	600-800	F
C-Br	Bromure d'alkyle ou d'aryle	Valence	500-750	F
C-I	Iodure d'alkyle ou d'aryle	Valence	≈ 500	F



ANNEXE 4

Table des déplacements chimiques dans le TMS en RMN ¹H

