CHIMIE

Durée : 2 heures

L'usage d'une calculatrice est autorisé.
Cette épreuve est constituée de trois parties indépendantes mais concernant toutes la phénolphtaléine.

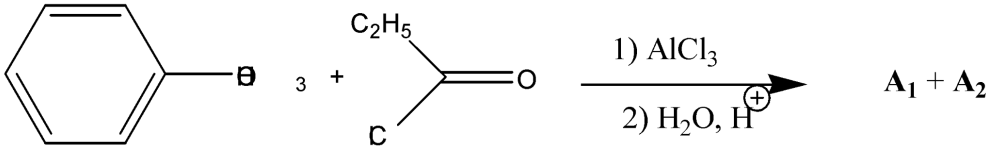
PHÉNOLPHTALÉINE

La phénolphtaléine est un indicateur acide-base et un médicament (laxatif). Après avoir étudié sa synthèse, on s'intéressera à quelques-unes unes de ses propriétés chimiques.

I. Synthèses

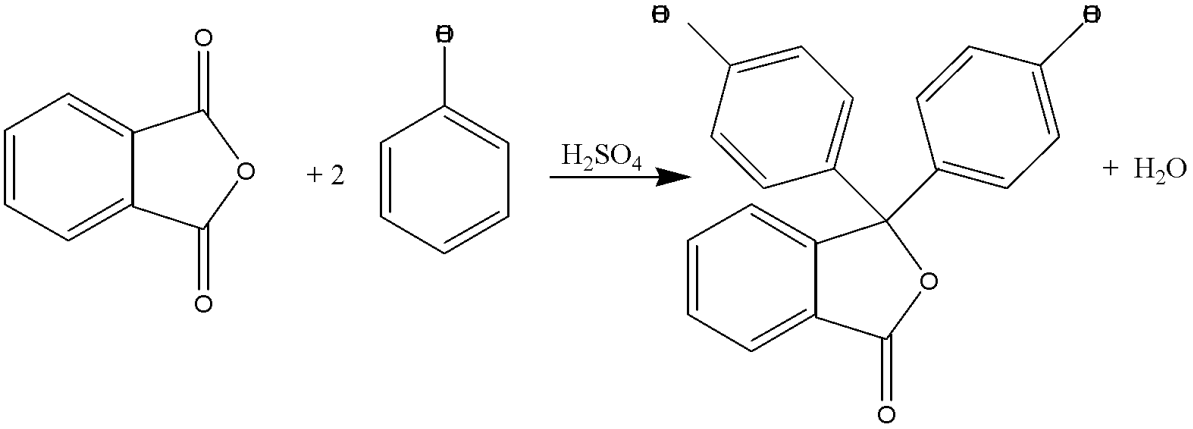
I.1.1. Proposer une synthèse du chlorure de propanoyle à partir d'éthylène (ou éthène), de tous solvants et réactifs minéraux ainsi que de tout réactif à un atome de carbone.
I.1.2. Proposer une synthèse de l'anisole (ou méthoxybenzène) à partir du phénol, de tous solvants et réactifs minéraux ainsi que de tout réactif à un atome de carbone.

I.2. Quels produits majoritaires $\mathbf{A_1}$ et $\mathbf{A_2}$ obtient-on par réaction entre l'anisole et le chlorure de propanoyle en présence de chlorure d'aluminium et après hydrolyse ?



Indiquer le mécanisme de cette réaction. En justifier la régiosélectivité en écrivant les intermédiaires réactionnels.
$AlCl_3$ doit-il être utilisé en quantité catalytique ?

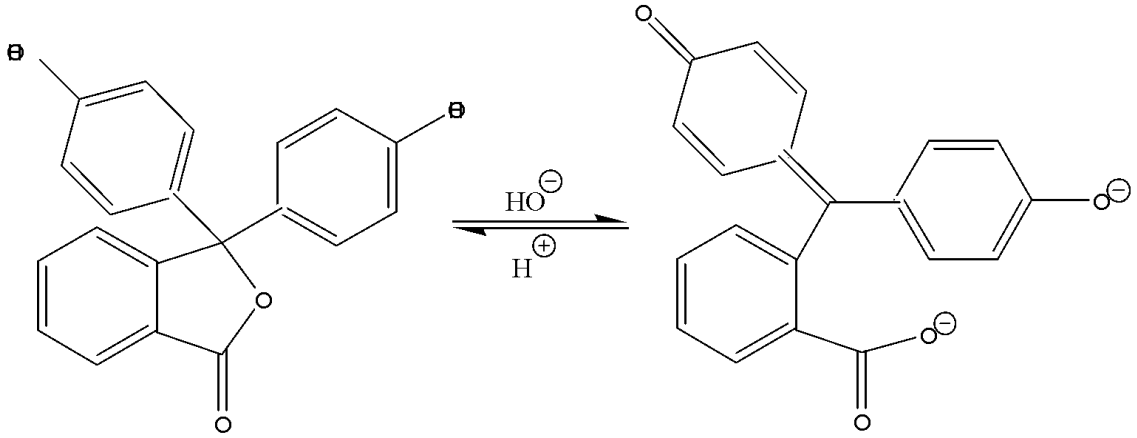
I.3. La phénolphtaléine est synthétisée par la réaction acido-catalysée de l'anhydride phtalique avec deux équivalents de phénol. Le bilan est le suivant :



phénolphtaléine, notée $PPhH_2$

Proposer un mécanisme pour cette synthèse, sachant qu'une première étape peut être la protonation d'un oxygène d'un groupe carbonyle. On peut utiliser une écriture simplifiée pour les composés mis en jeu.

I.4. En milieu basique, la phénolphtaléine $PPhH_2$ incolore, donne naissance à un dianion rouge selon une réaction renversable et rapide :



dianion rouge noté PPh^{2-}

I.4.1. Proposer un mécanisme pour le passage de $PPhH_2$ à PPh^{2-}
I.4.2. Les deux atomes d'oxygène phénoliques sont-ils différents ? Justifier brièvement la réponse.

En tant que laxatif, on peut aussi utiliser un dérivé de la phénolphtaléine : la diacétophtaléine ou diacétate de phénolphtaléine.

I.5.1. Ecrire le mécanisme de la réaction d'estérification en utilisant la réaction entre l'acide acétique (ou acide éthanoïque) et le propan-1-ol en milieu acide comme exemple.
I.5.2. Un acide carboxylique et un phénol ne réagissent pas pour conduire à un ester. Indiquer une constatation expérimentale montrant que l'estérification d'un phénol est difficile.
Proposer une interprétation à cette constatation.
I.5.3. Quel réactif pourrait-on utiliser pour synthétiser la diacétophtaléine à partir de phénolphtaléine ?

II. Indicateur coloré

On s'intéresse à la détermination de l'acidité d'un lait. Les données utiles sont regroupées en fin de paragraphe.
Le lait frais contient essentiellement de l'eau (87% en masse) mais aussi des glucides, des protéines et des corps gras. Le lactose $C_{12}H_{22}O_{11}$ est le glucide le plus abondant. Des bactéries peuvent provoquer sa transformation en acide 2-hydroxypropanoïque usuellement appelé acide lactique.
Bien que l'acide lactique ne soit pas le seul acide présent, on caractérise l'acidité du lait par son équivalent en acide lactique.

II.1. L'acide lactique peut exister sous deux formes énantiomères. Représenter ses deux formes en les nommant sans ambiguïté.

II.2.1. Ecrire l'équation de la réaction de transformation d'une mole de lactose en acide lactique.
II.2.2. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 25 °C à partir des enthalpies standard de combustion fournies en données. On rappelle que la combustion d'un composé est sa réaction avec le dioxygène qui produit de l'eau liquide et du dioxyde de carbone gazeux.
II.2.3. On considère un lait qui contient 50 $g.L^{-1}$ de lactose. Quelle serait la variation de température d'un litre de lait dont la moitié du lactose se transformerait en acide lactique, en négligeant tout autre transfert thermique ?

Pour mettre au point un protocole opératoire de dosage, on s'intéresse au dosage pHmétrique de 10,0 mL d'une solution d'acide lactique de concentration C_A = 0,12 mol.L^{-1}, par une solution d'hydroxyde de sodium 0,10 mol.L^{-1}.

II.3.1. Déterminer le volume équivalent.

II.3.2. Calculer le *pH* de la solution d'acide avant ajout de soude ainsi que le *pH* du mélange réactionnel à la demi-équivalence puis à l'équivalence.

II.3.3. Tracer l'allure de la courbe de dosage $pH = f(v_{\text{soude versé}})$ en utilisant le quadrillage de la copie.

II.3.4. Faire un schéma annoté du montage complet permettant de réaliser ce dosage.

Dans la détermination de l'acidité du lait, le protocole standard prescrit l'usage de phénolphtaléine (en solution à 1 % dans l'éthanol à 95°, 2 gouttes pour 10 mL de lait) et un titrage par une solution de soude de concentration 1/9 mol.L^{-1} (dite soude Dornic). Le volume équivalent est lu à l'apparition de la couleur rose.

II.4.1. Justifier le choix de la phénolphtaléine pour ce dosage et le mode de détermination du volume équivalent.

II.4.2. Pourquoi n'utilise-t-on pas une solution aqueuse de phénolphtaléine ?

II.4.3. Pourquoi met-on une si faible quantité de phénolphtaléine dans le milieu réactionnel ?

Dans l'industrie laitière, l'acidité d'un lait s'exprime en degré Dornic (°D). Un degré Dornic correspond à 0,1 g d'acide lactique par litre de lait. L'acidité d'un lait frais doit être inférieure à 18°D.

Dans un bécher, on verse 10,0 mL du lait à étudier, on ajoute 2 gouttes de solution de phénolphtaléine. La burette est remplie de soude Dornic. L'apparition de la couleur rose correspond à un volume de 3,2 mL.

II.5.1. Avec quel instrument de verrerie prélève-t-on les 10 mL de lait ?

II.5.2. Déterminer l'acidité du lait exprimée en degrés Dornic. Ce lait est-il frais ?

II.5.3. Expliquer pourquoi il est commode d'utiliser la soude Dornic, de prendre un volume de lait de 10 mL et d'exprimer les résultats en degrés Dornic.

*Pour les questions **II.6.1.**et **II.6.2.** une réponse brève est souhaitée.*

II.6.1. Comment se comportent les protéines lorsque le *pH* diminue ?

II.6.2. Les corps gras sont des triesters du glycérol. Comment évoluent-ils lorsque le *pH* diminue ?

Données.

Le pKa du couple où intervient l'acide lactique est 3,9.

On donne les domaines de virage de quelques indicateurs :

bleu de bromothymol	jaune |6,0 7,6| bleu
hélianthine	orange |3,4 5,0| rose
phénolphtaléine	incolore |8,0| rouge
rouge de méthyle	rouge |4,2 6,2| jaune

Masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : C : 12 ; H : 1 ; O : 16

Enthalpies standard de combustion à 25 °C en kJ.mol^{-1} :

Composé	lactose	acide lactique
$\Delta_{com}H°$	- 5631	- 1344

Capacité calorifique de lait C_p = 4,4 kJ.K^{-1}.L^{-1}

III. Cinétique

En milieu franchement basique, il se produit la réaction d'équation :

$$PPh^{2-} + HO^- \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} PPhOH^{3-}$$

PPh^{2-} désigne le dianion dont la formule est écrite en **I.4.**
Cette réaction est renversable est assez lente. La durée de l'étude est assez brève pour que l'on puisse négliger la réaction inverse (sens 2) dans un premier temps.
L'évolution est suivie par spectrophotométrie, on mesure l'absorbance A des solutions. On se place à 550 nm, longueur d'onde où seul PPh^{2-} absorbe. Toutes les mesures sont effectuées à 25 °C.

III.1.1. Proposer une structure pour $PPhOH^{3-}$.
III.1.2. Pourquoi précise-t-on la température où sont effectuées les mesures ?
III.1.3. Ecrire la loi de Beer-Lambert. Préciser la signification de chaque terme ainsi que les limites de cette loi.

Une expérience où les concentrations initiales en PPh^{2-} et HO^- sont respectivement égales à $6{,}08.10^{-5}$ et 1,0 $mol.L^{-1}$ a donné les résultats suivants :

t/min	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	5,0
A	1,90	1,547	1,262	1,027	0,838	0,681	0,555	0,454	0,367	0,245

*Pour répondre aux questions **III.2.2**, **III.3.1.** et **III.4.4.** on pourra effectuer une régression linéaire à l'aide d'une calculette ou tracer un graphe en utilisant le quadrillage de la copie.*

III.2.1. Dans quelle situation cinétique se trouve-t-on ?
III.2.2. Déterminer l'ordre de la réaction par rapport à PPh^{2-}.
III.2.3. Quelle est la valeur de la constante apparente k_{app} de vitesse ?

On réalise une série d'expériences avec des concentrations initiales variables en anion hydroxyde. On obtient les résultats suivants où la valeur de k_{app} est donnée dans un système d'unités où les concentrations s'expriment en $mol.L^{-1}$ et le temps en minutes.

$[HO^-]_0$/$mol.L^{-1}$	0,05	0,10	0,20	0,30
k_{app}	$2{,}04.10^{-2}$	$4{,}11.10^{-2}$	$8{,}18.10^{-2}$	0,124

III.3.1. Déterminer l'ordre de la réaction par rapport à HO^-.
III.3.2. Quelle est la valeur de la constante k_1 de vitesse de la réaction dans le sens 1 ?

Dans un deuxième temps, on poursuit les mesures assez longtemps pour que la réaction inverse ne puisse pas être négligée. Elle est d'ordre un par rapport à $PPhOH^{3-}$ et l'on note k_2 sa constante de vitesse.
On note x le taux (ou degré) d'avancement volumique de la réaction.
On réalise une expérience où l'absorbance initiale $A_0 = 0{,}805$, et l'absorbance à l'équilibre $A_\infty = 0{,}105$. La concentration initiale en hydroxyde de sodium vaut 0,05 $mol.L^{-1}$ celle de PPh^{2-} vaut $2{,}58.10^{-5}$ $mol.L^{-1}$.
Les résultats sont les suivants :

t/min	2	6	10	12	14	16	20	22	24	26
A	0,776	0,715	0,660	0,633	0,609	0,586	0,542	0,522	0,502	0,484

III.4.1. Montrer que la concentration en anions hydroxyde peut être considérée comme constante au cours de la réaction.
III.4.2. Etablir une équation différentielle en x, puis l'intégrer. On pourra introduire x_∞, valeur de x à l'équilibre.

III.4.3. Trouver une relation liant t, A, A_0 et A_∞.
III.4.4. Déterminer les constantes de vitesse k_1 et k_2. Comparer avec la valeur de k_1 trouvée plus haut.