

# 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  $\lambda$  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 ( $\text{HCO}_2\text{H}$ ) et ( $\text{HCO}_2^-$ ) 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 ( $\text{K}^+\text{HO}^-$ ) 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 ( $\eta$ ) du liquide et inversement proportionnelle à sa masse volumique ( $\rho$ ), ce que l'on exprime par la relation :

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

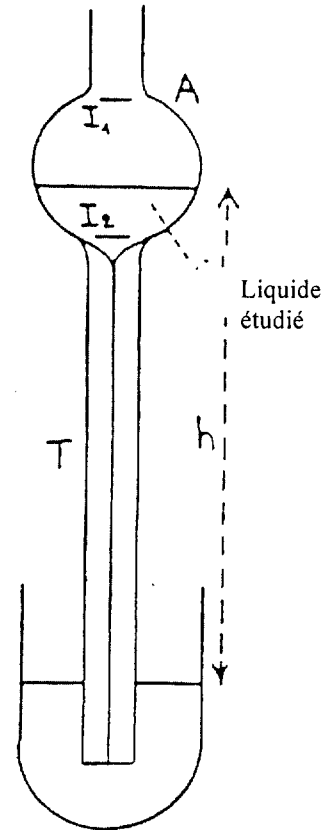
K représente la constante d'étalonnage de l'appareil.

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 ( $\eta$ ) de l'acide méthanoïque en fonction des autres données ( $\eta_0$ ,  $\rho_0$ ,  $t_0$ ,  $\rho$ ,  $t$ ).
  - 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

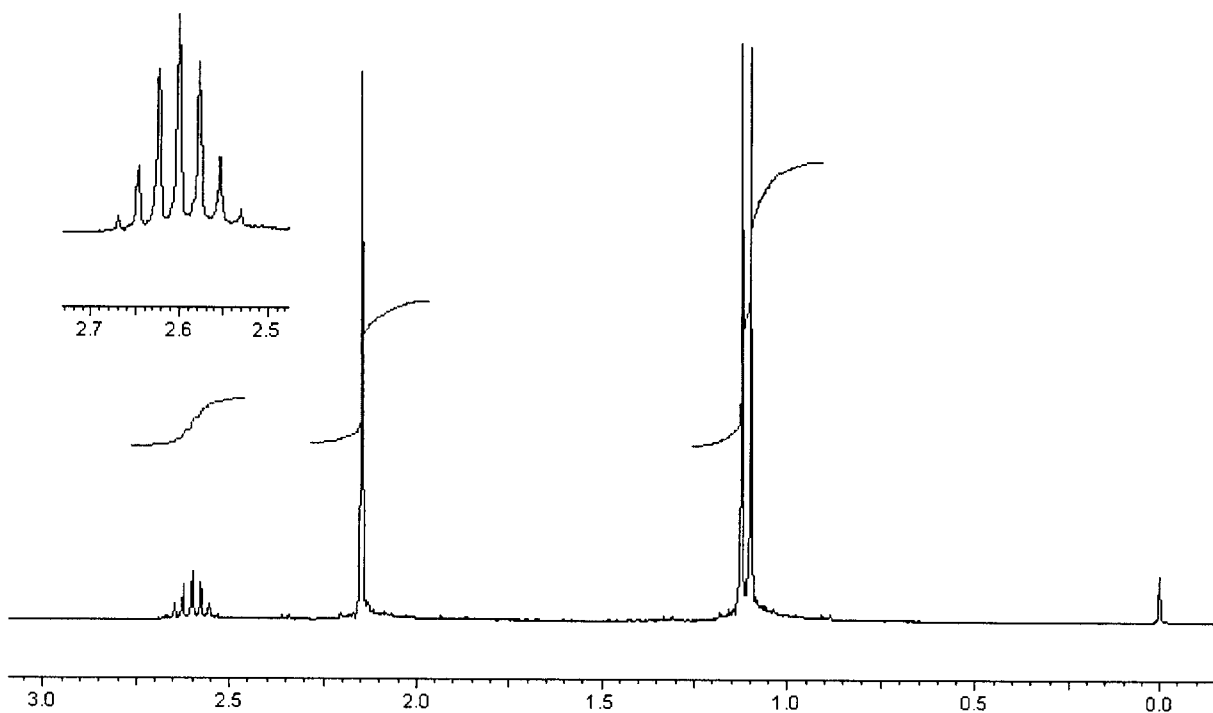
Liaison + Environnement	Nature	Nbre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité <sup>(1)</sup>
C <sub>sp3</sub> - H	Valence	2810 - 3000	F
C <sub>sp3</sub> - H (CH <sub>3</sub> -)	Déformation	1365 - 1385	F
C <sub>sp2</sub> - H	Valence	3000 - 3100	m
C <sub>sp2</sub> - H	Déformation	790 - 960	F
C <sub>sp2</sub> - H (aromatique)	Valence	3030 - 3080	m
C <sub>sp2</sub> - H (aromatique monosubstitué)	Déformation (hors du plan)	690 - 770	F
		730 - 770	F
C <sub>sp2</sub> - H (aromatique ortho.-disubstitué)	Déformation (hors du plan)	735 - 770	F
C <sub>sp2</sub> - H (aromatique méta.-disubstitué)	Déformation (hors du plan)	680 - 725	m
		750 - 810	F
C <sub>sp2</sub> - H (aromatique para.-disubstitué)	Déformation (hors du plan)	800 - 860	F
C <sub>sp2</sub> - H (aromatique 1,2,3 substitué)	Déformation (hors du plan)	685 - 720	m
		770 - 800	F
C <sub>sp2</sub> - H (aromatique 1,2,4 substitué)	Déformation (hors du plan)	800 - 860	F
		860 - 900	m
C <sub>sp2</sub> - H (aromatique 1,2,5 substitué)	Déformation (hors du plan)	675 - 730	F
		810 - 865	F
C <sub>sp2</sub> - H (aldéhyde)	Valence	1750 - 2900	m
C <sub>sp</sub> - 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 <sup>-1</sup> 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

<sup>(1)</sup> F = forte

m = moyenne

f = faible

## Annexe 2



Spectre RMN  $^1\text{H}$  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
$\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	~2
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-$	~3.5
$-\text{C} \equiv \text{CH}$	~2-3
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	~2
$\text{CH}_3-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	~2.5
$\text{R}-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	~2.5-3
$\text{R}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	~2.5
$\text{CH}_3-\text{O}-$	~3.5-4
$\text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-$	~3.5-4
$\text{R}-\text{OH}$	~4-5
$\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{CH}_2$	~4.5-6
$-\text{CH}=\text{CH}-$	~5-7
	~7-8
	~7-9
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	~9-10
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	~10-12

Table de déplacements chimiques de noyaux  $^1\text{H}$  dans le TMS.