

**MATURITA DES SECTIONS BILINGUES
FRANCO-TCHEQUES ET FRANCO-SLOVAQUES**

EXAMEN DE MATURITA BLANCHE BILINGUE

Année scolaire 2008/09

Session de mars 2009

EPREUVE DE CHIMIE

Durée : 3 heures

Le sujet est constitué de cinq exercices indépendants de même importance. Les candidats peuvent donc les résoudre dans l'ordre qui leur convient, en rappelant le numéro de l'exercice et des questions qui s'y rapportent.

Si au cours de l'épreuve un candidat repère ce qui lui semble une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre pour cela.

Les correcteurs tiendront compte des qualités de soin, de rédaction et de présentation.

L'utilisation des calculatrices est autorisée dans les conditions prévues par la réglementation.

Plan du sujet :

- | | |
|---|---|
| 1. Questions de cours..... | PILES ET ELECTROLYSE |
| 2. Exercice à caractère expérimental..... | ACIDE-BASE ET CONDUCTIMETRIE |
| 3. Problème..... | ALCENES ET COMPOSES CHLORES |
| 4. Etude de document..... | LA CHIMIE AUX SERVICE DES ENQUETES POLICIERES |
| 5. Questionnaire à choix multiples..... | QUESTIONS SUR L'ENSEMBLE DU PROGRAMME |

QUESTION DE COURS

PILES ET ELECTROLYSE

I La pile Daniell

1.a) Donner la représentation formelle de la pile Daniell.

1.b) Faire le schéma d'une pile Daniell où le pont salin est constitué d'une feuille de papier imbibé d'une solution de chlorure de potassium. La pile débite dans un circuit comprenant un ampèremètre.

On placera sur le schéma :

- les pôles de la pile
- le sens du courant électrique et le sens de circulation des électrons dans le circuit
- le sens de migration des ions dans la pile
- l'anode et la cathode

2.a) Ecrire les équations des réactions qui se déroulent au niveau de chaque électrode lorsque la pile fonctionne.

2.b) Comment s'appellent ces électrodes ?

2.c) Ecrire l'équation de fonctionnement de la pile.

II Electrolyse

3. Citer une application usuelle et une application industrielle de l'électrolyse.

Dans un tube en U contenant une solution acidifiée de nitrate d'argent, on introduit deux électrodes de graphite. Les électrodes sont reliées à un générateur. On observe un dépôt métallique sur une des deux électrodes et un dégagement gazeux sur l'autre.

4. Schématiser le montage en précisant le sens de circulation des porteurs de charge, la position de l'anode et de la cathode.

5.a) Quelle est la réaction à la cathode ?

5.b) Quelle espèce chimique est obtenue à la cathode ?

5.c) Ecrire la demi-équation électronique de la réaction qui s'y déroule.

5.d) Quelle est la réaction à l'anode ?

5.e) Quelle espèce chimique est obtenue à l'anode ?

5.f) Ecrire la demi-équation électronique de la réaction qui s'y déroule.

5.g) Ecrire l'équation-bilan de l'électrolyse.

EXERCICE A CARACTERE EXPERIMENTAL

ACIDE-BASE ET CONDUCTIMETRIE

On dispose d'un flacon contenant de l'acide chlorhydrique commercial dont l'étiquette indique que cette solution, que l'on nommera S_0 , contient au minimum 33 % en masse d'acide chlorhydrique pur (le pourcentage massique représente la masse, en gramme, de soluté dissous dans 100 grammes de solution).

On souhaite contrôler la validité de l'indication portée sur l'étiquette. On dilue tout d'abord 1000 fois la solution S_0 pour obtenir une solution S_1 de concentration C_1 . On réalise ensuite un titrage conductimétrique de la solution diluée S_1 .

Pour cela, on prélève précisément un volume $V_1 = 100,0 \text{ mL}$ de solution S_1 . Ces 100,0 mL sont titrés par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

On mesure la conductance G initiale, puis pour chaque ajout de base. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous.

V (mL)	0	2	4	6	8	10	11	12	13	16	19
G (μS)	2600	2300	1900	1600	1250	900	700	800	850	1200	1500

- 1.a) Ecrire l'équation de la réaction de titrage.
- 1.b) Pourquoi cette réaction doit-elle être totale ?
- 2.a) Faire un schéma annoté du titrage conductimétrique.
- 2.b) Tracer le graphique de la conductance G de la solution en fonction du volume V de solution titrante versé.
- 2.c) En vous aidant des conductivités molaires expliquer l'allure de la courbe de titrage.
- 3.a) Donner les coordonnées (V_E , G_E) du point d'équivalence.
- 3.b) Expliquer la démarche utilisée.
- 4.a) Exprimer la relation existant à l'équivalence entre les quantités de matière en ions oxonium initialement présents dans S_1 et en ions hydroxyde ajoutés.
- 4.b) En déduire la relation entre C_1 , C_B , V_E et V_1 .
- 4.c) Calculer la concentration molaire C_1 .
- 4.d) En déduire la concentration molaire C_0 de la solution commerciale.
- 4.e) Justifier pourquoi il faut diluer la solution commerciale avant le titrage conductimétrique.
- 5.a) Exprimer la conductivité σ d'une solution d'acide chlorhydrique.
- 5.b) Calculer la conductivité de la solution diluée S_1 .
- 6.a) Calculer le nombre de moles d'ions oxonium dans un litre de la solution commerciale. En déduire la masse m_0 de HCl dissout dans un litre cette solution.
- 6.b) Quelle est la masse m d'un litre de solution S_0 ?
- 6.c) En déduire le pourcentage massique de S_0 . L'indication portée par le flacon de la solution commerciale est-elle correcte ?
- 6.d) Quel volume minimum de HCl gazeux a-t-on dissout, dans les CNTP, pour obtenir la solution commerciale ?

DONNEES :

Masse molaire moléculaire : $M_{(\text{HCl})} = 36,5 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse volumique de la solution commerciale S_0 : $\rho_0 = 1160 \text{ kg.m}^{-3}$

Volume molaire dans les CNTP : $V_m = 22,4 \text{ L.mol}^{-1}$

Conductivités molaires ioniques en $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$:

$\lambda(\text{Na}^+) = 5,0$; $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0$; $\lambda(\text{OH}^-) = 19,8$; $\lambda(\text{Cl}^-) = 7,6$

PROBLEME

ALCENES ET COMPOSES CHLORES

PARTIE I

On considère un alcène linéaire A non cyclique de masse molaire moléculaire $M = 56 \text{ g.mol}^{-1}$.

- 1.a) Ecrire la formule générale d'un alcène non cyclique ayant n atomes de carbones.
- 1.b) Montrer que la formule brute de A est C_4H_8 .
- 1.c) Donner les noms et les formules semi-développées possibles pour A.

L'hydratation de A en milieu acide (addition d'une molécule d'eau sur la double liaison) donne deux composés oxygénés différents B et C. B et C, sont oxydés en milieu acide par le dichromate de potassium en excès. On obtient respectivement 2 composés organiques D et E que l'on dissout dans l'eau. On constate que la solution contenant E ne donne aucun précipité avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine et que son pH est inférieur à 7. La solution de D donne un test positif avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine mais pas avec la liqueur de Fehling.

- 2.a) Quelle est la nature de la fonction chimique portée par D et E ? Justifier.
- 2.b) Quelle est la nature de la fonction chimique portée par B et C ? Justifier.
- 2.c) Ecrire les formules semi-développées et nommer les composés A, B, C, D et E.
- 2.d) Ecrire l'équation de la réaction d'oxydation de B par le dichromate de potassium en excès donnant D.

On place 25 mL de composé E avec 25 mL de composé C et 1 mL d'acide sulfurique concentré dans un ballon que l'on chauffe à reflux. On synthétise ainsi le composé F.

- 3.a) Quelle est la nature de la fonction chimique portée par F ? Justifier.
- 3.b) Quelle est la formule semi-développée de F ? Quel est son nom ?
- 3.c) Comment se nomme la réaction de C avec E ?
- 3.d) Ecrire son équation-bilan.

PARTIE II

L'analyse centésimale d'un composé monochloré Z saturé et non cyclique donne les résultats suivants :
% Cl = 38,38 ; % C = 51,89 ; %H = 9,73

- 4.a) Ecrire la formule générale d'un composé monochloré saturé non cyclique ayant n atomes de carbone.
- 4.b) Montrer que la masse molaire moléculaire de Z vaut $92,5 \text{ g.mol}^{-1}$.
- 4.c) En déduire la formule brute de Z
- 4.d) Donner les noms et les formules semi-développées possibles pour Z.

Une façon d'obtenir Z est de prendre comme point de départ un alcool Y ayant le même squelette carboné que Z. L'alcool Y traité par une solution acidifiée de dichromate de potassium en excès ne réagit pas.

- 5.a) Quelle est la classe de l'alcool Y ? Justifier
- 5.b) Quel est le nom et la formule semi-développée de Y ?
- 5.c) En déduire la formule semi-développée de Z.
- 5.d) Citer un réactif permettant le passage de Y à Z.
- 5.e) Ecrire son équation-bilan.

DONNEES : L'ion dichromate est l'oxydant du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$
Demi-équation électronique d'oxydation d'un alcool secondaire :
 $\text{R}_1\text{CHOHR}_2 \rightarrow \text{R}_1\text{COR}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
Masses molaires en g.mol^{-1} : C = 12 ; H = 1 ; Cl = 35,5

EXPLOITATION DE DOCUMENT

LA CHIMIE AU SERVICE DES ENQUETES POLICIERES

Les laboratoires de la police scientifique réalisent des expertises pour des affaires de la justice pénale. Le premier type d'analyses concerne la balistique et les empreintes. On utilise des acides avec des sels de cuivre pour faire apparaître des numéros d'armes qui ont été limés. Selon le support sur lequel on veut révéler ces empreintes, on utilise différentes poudres, notamment sur les surfaces non poreuses. Mais comme les empreintes sont généralement composées d'un grand nombre de substances chimiques (acides gras, alcools, ions métalliques, sucres), on utilise, par exemple, du nitrate d'argent sur les surfaces poreuses. On métallise également, avec un mélange or-zinc, les billets de banque. On peut ainsi révéler une empreinte en présence de sang et de salive, par exemple sur un timbre, avec de la ninhydrine. Les empreintes génétiques sont souvent analysées. Il faut localiser et identifier la substance (sang, salive, sperme), puis utiliser soit un mélange phénol-méthanol, soit des résines pour en extraire l'ADN.

En cas d'accident de la route, la nouvelle loi sur la sécurité routière oblige à rechercher certaines substances comme l'alcool, les médicaments, et les stupéfiants, les toxiques - comme les cyanures et l'arsenic, mais aussi les produits domestiques susceptibles de provoquer un empoisonnement. La procédure consiste en des tests d'orientation pour identifier la famille des substances toxiques, puis en l'utilisation de chromatographie et spectrométrie de masse.

Les laboratoires analysent également la composition quantitative des stupéfiants afin de déterminer la proportion de substances actives, de diluants, d'adultérant et d'impuretés. Cela peut permettre de rechercher si des saisies réalisées en différents endroits du territoire proviennent de la même source. Pour l'héroïne, par exemple, la détermination des rapports isotopiques $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ et $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ dans les principes actifs permet de remonter à la filière de production et de transformation du pavot. Pour les drogues synthétiques, type extasy, on peut accéder avec cette analyse à l'origine du laboratoire qui a effectué la synthèse.

En ce qui concerne les incendies, on recherche les produits accélérant, comme les hydrocarbures et l'alcool, qui sont extraits par des solvants et dosés par chromatographie gazeuse. Quant aux explosions, la nature de l'explosif est déterminée par chromatographie liquide et gazeuse. Cela permet de dire si l'explosif utilisé est « artisanal » ou professionnel utilisé sur les chantiers. Dans le premier cas, on cherche à caractériser les ions nitrate et chlorate et dans le second, des dérivés nitrés.

La dernière partie du travail des laboratoires concerne par exemple la recherche des « traces » et des « résidus », par exemple, des résidus de tir sur les manches ou le corps d'un suspect : des traces de poudre ne prouvent pas que le suspect est à l'origine du tir. Il peut avoir ramassé l'arme ou simplement avoir été à côté du tireur. La chromatographie en phase liquide sous haute pression (HPLC) permet de séparer les constituants d'un mélange, que l'on dispose au moins de quelques milligrammes. Un spectromètre de masse associé à la sortie du chromatographe, permet de déterminer la masse molaire des composés séparés.

Répondre brièvement aux questions suivantes :

1. La police scientifique intervient par ses analyses de laboratoire dans plusieurs domaines. En indiquer quatre parmi ceux cités dans l'article.
2. Quelle est la méthode concrète d'analyse chimique la plus souvent mentionnée dans l'article ?
3. En quoi diffère la démarche utilisée lorsqu'on analyse des empreintes sur les surfaces poreuses et non poreuses ?
4. Donner deux exemples de substances dont l'origine peut être identifiée à l'aide d'une analyse isotopique.
5. Quelle espèce chimique peut indiquer la présence d'un explosif professionnel ?
6. Un laboratoire de la police scientifique a réussi à isoler 500 microgrammes d'un mélange représentant une trace de tir du revolver. D'après l'article, est-il possible de réaliser une analyse à l'aide de la chromatographie en phase liquide associée à la spectrométrie de masse ? Justifier.

QUESTIONNAIRE A CHOIX MULTIPLES

Les questions qui suivent n'admettent **qu'une seule réponse correcte**. Aucune justification n'est demandée. Parmi les propositions, référencées a, b, c et d, **cocher l'unique bonne réponse dans la grille fournie page 9**. Cette grille devra être rendue avec votre copie.

Exemple : 0- Lavoisier était :
a) un chanteur de jazz
b) un peintre
c) un chimiste
d) un dentiste

Ecrire, comme dans l'exemple suivant, sur la copie prévue à cet effet page 9 :

0.	a	b	c	d
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

En cas d'erreur, barrer les 4 cases et noter à côté la bonne réponse, comme dans l'exemple suivant :

0.	a	b	c	d
	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

 0c

- Choisir la verrerie la plus adaptée pour mesurer 20 mL d'une solution aqueuse de NaCl :
 - une éprouvette graduée de 20 mL
 - une pipette graduée de 25 mL
 - une fiole jaugée de 25 mL
 - une pipette jaugée de 25 mL
- La formule brute d'un anhydride d'acide à chaîne carbonée acyclique et saturée est :
 - $C_nH_{2n}O_3$
 - $C_nH_{2n}O_2$
 - $C_nH_{2n-2}O_2$
 - $C_nH_{2n-2}O_3$
- Une vitesse volumique de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ est égale à :
 - $1,0 \times 10^{-7} \text{ mmol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
 - $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
 - $1,0 \times 10^2 \text{ mmol.m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
 - $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol.m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
- Parmi les solutions suivantes, la seule solution basique est :
 - le vinaigre
 - le jus de citron
 - l'eau savonneuse
 - le coca-cola
- L'acide benzoïque :
 - est un acide fort
 - a pour formule semi-développée $C_6H_5CH_2COOH$
 - a pour formule brute $C_7H_6O_2$
 - est un ampholyte

6. La valeur de la constante d'équilibre d'une réaction réversible dépend :
- du volume du système
 - de la température du système
 - de la composition initiale du système
 - du taux d'avancement
7. La constante d'acidité du couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ s'exprime :
- en mol^{-1}
 - en mol
 - sans unités
 - en mol.L^{-1}
8. La réaction des ions Cu^{2+} avec des ions hydroxyde est une réaction :
- d'oxydoréduction
 - acide-base
 - de précipitation
 - de complexation
9. Une pile électrochimique :
- transforme l'énergie électrique en énergie chimique
 - est toujours constituée de deux électrodes métalliques
 - est le lieu d'un transfert de protons
 - est le lieu d'une réaction chimique spontanée
10. Une méthode destructive de l'analyse chimique est :
- la chromatographie
 - la conductimétrie
 - la spectrophotométrie
 - le titrage acido-basique
11. Au cours du fonctionnement d'une pile électrochimique :
- le système est à l'équilibre
 - les électrons passent de l'anode à la cathode
 - le pont salin assure le passage des électrons entre les deux solutions électrolytiques
 - l'oxydant est réduit à l'anode
12. L'électrolyse de l'eau bidistillée :
- est accompagnée d'un dégagement gazeux de H_2 à l'anode et de O_2 à la cathode
 - est accompagnée d'un dégagement gazeux de O_2 à l'anode et de H_2 à la cathode
 - est accompagnée d'une réaction explosive entre H_2 et O_2
 - est impossible
13. Le composé de formule $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH}$ est un :
- alcool primaire
 - alcool secondaire
 - alcool tertiaire
 - aldéhyde
14. Choisir la paire d'espèces chimiques qui constituent un couple acide/base :
- acide sulfurique et ion hydrogénosulfate
 - peroxyde d'hydrogène et eau
 - éthanol et ion éthanoate
 - ion nitrate et ion nitrite

15. Le classement des gaz par ordre décroissant de leurs masses volumiques est :
- O_2, Cl_2, H_2
 - Cl_2, O_2, H_2
 - H_2, O_2, Cl_2
 - H_2, Cl_2, O_2
16. La 2-méthylpentanone :
- s'oxyde facilement en donnant un acide carboxylique
 - peut être réduit en alcool primaire
 - est l'un des produits d'oxydation ménagée d'un alcool tertiaire
 - est le seul produit de l'oxydation ménagée d'un alcool secondaire
17. Trouver la seule affirmation incorrecte :
- une déshydratation de l'éthanol mène à de l'éthane.
 - une déshydrogénation de l'éthanol mène à de l'éthanal.
 - une oxydation ménagée de l'éthanol dans l'excès d'oxydant mène à de l'acide éthanoïque.
 - une combustion complète de l'éthanol mène à du dioxyde de carbone et de l'eau.
18. Choisir la paire d'espèces chimiques qui constituent un couple oxydant/réducteur :
- dioxygène et dihydrogène
 - chlorure d'hydrogène et ion chlorure
 - soufre et sulfure d'hydrogène
 - ion oxonium et ion hydroxyde
19. Le seul composé ayant dans sa molécule un carbone asymétrique est :
- $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$
 - $(CH_3)_2COHCH_2CH_3$
 - $CH_3CHOHCH_2CH_3$
 - $(CH_3)_3COH$
20. Le craquage d'un mélange d'alcane est une méthode qui permet :
- d'améliorer les qualités d'un pétrole en vue de sa distillation
 - d'obtenir des alcènes à partir de produits pétroliers
 - de produire des alcanes à chaînes longues
 - d'obtenir des alcanes ramifiés

QUESTIONNAIRE A CHOIX MULTIPLES

1.	a b c d <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
2.	a b c d <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
3.	a b c d <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
4.	a b c d <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
5.	a b c d <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
6.	a b c d <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
7.	a b c d <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
8.	a b c d <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
9.	a b c d <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
10.	a b c d <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
11.	a b c d <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
12.	a b c d <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
13.	a b c d <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
14.	a b c d <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
15.	a b c d <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>

16.	a b c d <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
17.	a b c d <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
18.	a b c d <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
19.	a b c d <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
20.	a b c d <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>