

EXAMEN DE MATURITA
DES SECTIONS BILINGUES
FRANCO-SLOVAQUES ET FRANCO-TSCHEQUES

Année scolaire 2006 - 2007

EPREUVE DE CHIMIE

Durée 3h

Le sujet est constitué de cinq exercices indépendants. 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.

PLAN DU SUJET :

1. Exploitation de document	MEMOIRE DE BERTHELOT
2. Problème	IDENTIFICATION DE SOLUTIONS AQUEUSES
3. Questions de cours	LES ACIDES CARBOXYLIQUES ET LEURS DERIVES
4. Exercice à caractère expérimental	ETUDE CINETIQUE D'UNE REACTION AUTOCATALYTIQUE
5. Questionnaire à choix multiples	QUESTIONS SUR L'ENSEMBLE DU PROGRAMME

LE BAREME DES EXERCICES EST LE SUIVANT :

1. Questions de cours.....	20 POINTS
2. Document.....	10 POINTS
3. Problème.....	25 POINTS
4. Exercice à caractère expérimental	25 POINTS
5. Questionnaire à choix multiples	20 POINTS

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.

Aucun document, formulaire ni table de valeurs n'est autorisé. Du papier millimétré est fourni aux candidats.

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

Deux feuilles annexes sont à rendre avec la copie : la feuille de réponse du questionnaire à choix multiples et la courbe de l'exercice à caractère expérimental.

Chaque page de la copie sera numérotée en bas et au centre « page x/n », n étant le nombre total de pages.

EXPLOITATION D'UN DOCUMENT

ETUDE D'UN TEXTE HISTORIQUE: " MEMOIRE DE BERTHELOT
SUR LES REACTIONS D'ESTERIFICATION ET D'HYDROLYSE." (1861)

" Les expériences consistent à introduire des substances que l'on fait réagir dans des récipients scellés, à les chauffer à une température déterminée pendant un temps plus ou moins long, à analyser les produits, enfin à calculer les résultats de l'analyse. Dans tous les cas, le produit final se compose des mêmes corps mais ces corps sont dans des proportions telles qu'il suffit de déterminer exactement la masse d'un seul d'entre eux, à un moment quelconque des expériences, pour en déduire toutes les autres, pourvu que l'on connaisse les masses des matières primitivement mélangées. C'est évidemment l'acide qu'il faut déterminer, car l'acide se prête à des dosages plus rapides et plus précis qu'aucun autre composant. On transvase le produit final dans un vase à fond plat, on ajoute quelques gouttes de teinture de tournesol, et l'on verse l'eau de baryte (une solution aqueuse d'hydroxyde de baryum) avec une burette graduée jusqu'à ce que la teinte rose ou violacée de la teinture de tournesol ait viré au bleu. Si on élimine l'eau, la réaction d'un acide sur un alcool, à quantités de matière égales, peut atteindre un rendement de 100 %."

1. Acide éthanoïque et éthanol à la température ambiante

Durée (jours)	15	22	70	72	128	154	277	368	421	458	501	556
% d'acide estérifié	10.0	14.0	37.3	38.3	46.8	48.1	53.7	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0

2. Acide éthanoïque et éthanol à la température 100 °C

Durée (heures)	4	5	9	15	32	60	83	150	250	450
% d'acide estérifié	25.8	31.0	41.2	47.4	55.7	59.0	60.6	65	65	65

Questions:

- Analyser les deux tableaux:
 - Quelles caractéristiques de la réaction mettent en évidence ces deux tableaux?
 - En comparant les résultats des deux séries d'expériences, quelle est l'influence de la température ?
 - Au cours de la deuxième série d'expériences, le système chimique a-t-il atteint son état d'équilibre ?
- Analyser le texte:
 - Relever dans le texte une des solutions possibles pour parvenir à obtenir un pourcentage d'acide estérifié de 100 %.
 - Quel est le rôle de la teinture de tournesol ? Comment nomme-t-on une telle substance?
 - Quelle espèce chimique présente dans l'eau de baryte réagit avec l'acide?
 - Comment Berthelot a-t-il déterminé le pourcentage d'acide estérifié ?

PROBLEME

IDENTIFICATION DE SOLUTIONS AQUEUSES

On prépare au laboratoire quatre solutions aqueuses ayant toutes la même concentration molaire $C = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$.

- A: solution d'hydroxyde de sodium
- B: solution de chlorure d'ammonium
- C: solution de chlorure de sodium
- D: solution d'ammoniac

On remplit quatre flacons (numérotés de 1 à 4) avec ces solutions.

Pour identifier le contenu de chaque flacon, on mesure le pH de chaque solution.

Les résultats sont regroupés dans un tableau :

Flacon n°	1	2	3	4
pH	7,0	10,6	12,0	5,6

- 1) Identifier la solution se trouvant dans chaque flacon. Justifier le choix pour chaque solution à l'aide de l'équation-bilan de la réaction qui a lieu avec l'eau et justifier l'ordre de grandeur du pH mesuré.
- 2) Donner l'expression de la constante d'acidité du couple acide/base responsable du pH de la solution B. Citer tous les couples acide/base présents.
- 3) Calculer la concentration des ions H_3O^+ dans cette solution, en déduire la concentration des molécules d'ammoniac.
- 4) Calculer le pourcentage α d'ions ammonium transformés en molécules d'ammoniac.

On dilue 10 fois la solution B. Son pH est alors égal à 6,1.

- 5) Calculer la nouvelle concentration en ions H_3O^+ et la concentration des molécules d'ammoniac.
- 6) Comment procéder pour préparer 100 mL de cette solution diluée ?
- 7) Quelle est la nouvelle valeur du pourcentage α' d'ions ammonium transformés en molécules d'ammoniac ?
- 8) Comparer α et α' . Quel est l'effet de la dilution sur l'équilibre chimique du couple ion ammonium/ammoniac ?

On mélange 150 mL de la solution B avec 150 mL de la solution D.

- 9) Comment appelle-t-on une telle solution ? Expliquer brièvement le comportement de cette solution.

QUESTIONS DE COURS

LES ACIDES CARBOXYLIQUES ET LEURS DERIVES

1

- Donner la formule générale d'un acide carboxylique à chaîne linéaire R .
- En déduire sa formule brute générale en fonction du nombre n d'atomes de carbone de la molécule.

2

- Quelle propriété possède le carbone portant la fonction acide carboxylique ?
- Expliquer pourquoi les acides carboxyliques ont des propriétés acides. Comment s'appellent leurs bases conjuguées ?
- Donner la formule de Lewis du plus petit acide carboxylique que vous nommerez.

3 Un acide carboxylique a pour masse molaire moléculaire $M = 102 \text{ g.mol}^{-1}$.

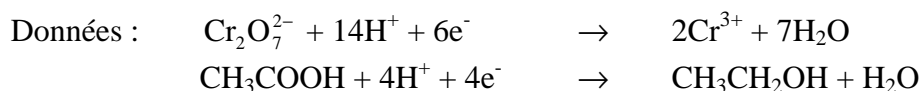
- Montrer que la formule brute de cet acide carboxylique est $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$
- Donner toutes les formules semi-développées possibles.
- Nommer chacune de ces molécules.
- L'acide carboxylique recherché est chiral, donner sa formule. Représenter les deux énantiomères en utilisant la représentation de CRAM.

4 On peut préparer un acide carboxylique par oxydation d'un alcool.

- A quelle classe l'alcool doit-il appartenir ?
- Quel autre type de composé organique est produit par oxydation ménagée de ce type d'alcool ?
- Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'oxydation de l'éthanol par le dioxygène de l'air en défaut. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'oxydation de l'éthanol par le dioxygène de l'air en excès.
- L'ion dichromate en excès est également capable, en milieu acide aqueux, d'oxyder l'éthanol en acide éthanoïque. Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.

5

- Quelle réaction est possible entre les acides carboxyliques et les alcools ? Donner les caractéristiques de cette réaction.
- Donner l'équation de la réaction entre $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$ et $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$. Nommer le produit organique obtenu.
- Donner la formule et le nom de deux dérivés d'acides carboxyliques qui permettent d'obtenir le même produit avec un meilleur rendement.



EXERCICE A CARACTERE EXPERIMENTAL

ETUDE CINETIQUE D'UNE REACTION AUTOCATALYTIQUE

A. Préliminaires

L'acide oxalique est l'un des composants du couple rédox $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ de potentiel standard $E_1^\circ = -0,48 \text{ V}$. Le potentiel standard du couple d'oxydoréduction $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ est $E_2^\circ = 1,51 \text{ V}$.

- A-1)** Ecrire les demi-équations électroniques de l'oxydation et de la réduction ainsi que le bilan global de la réaction entre l'acide oxalique et les ions permanganate en milieu acide.
- A-2)** Quelle est la couleur d'une solution contenant des ions permanganate ?
- A-3)** Donner la couleur de la solution à la fin de la réaction entre l'acide oxalique et les ions MnO_4^- en milieu acide lorsque les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques de la réaction étudiée. On suppose que la réaction est totale.

B. Manipulations

Au laboratoire, on dispose :

- du matériel suivant :
 - béchers de 50 mL, 100 mL, 250 mL, 500 mL
 - fioles jaugées de 50 mL, 100 mL, 250 mL, 500 mL
 - pipettes jaugées de 1 mL, 5 mL, 10 mL, 20 mL, 50 mL
 - burettes graduées de 10 mL, 25 mL, 50 mL, 100 mL
 - pissettes
 - propipettes
 - balances sensibles au mg, dg, cg
 - verres de montre
 - entonnoirs
- des produits chimiques suivants :
 - permanganate de potassium solide
 - une solution acidifiée d'acide oxalique à la concentration $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
 - eau distillée

On réalise la réaction précédente. A la date $t = 0$, on mélange rapidement, à température constante, 20 mL d'une solution aqueuse S_1 de permanganate de potassium de concentration $c_1 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et 30 mL d'une solution aqueuse S_2 d'acide oxalique de concentration $c_2 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ acidifiée par l'acide sulfurique concentré.

- B-1)** Quelle masse de permanganate de potassium solide est nécessaire pour préparer 100 mL de la solution S_1 ?
- B-2)** Dans la liste du matériel ci-dessus, choisir le matériel indispensable à la préparation la solution S_1

Données: $M_{\text{O}} = 16 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{\text{K}} = 39 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{\text{Mn}} = 55 \text{ g.mol}^{-1}$

C. Etude expérimentale

On suit l'évolution de la réaction au cours du temps. Pour cela, on détermine par colorimétrie la concentration $[\text{MnO}_4^-]$ des ions permanganate présents dans le mélange réactionnel à différentes dates. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous.

t (s)	0	20	40	60	70	80	90	100	110	120	140	180
$[\text{MnO}_4^-] (10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$		1,98	1,92	1,68	1,40	1,00	0,59	0,30	0,16	0,10	0,04	0

- C-1)** Compléter le tableau pour $t = 0$.
- C-2)** Tracer sur papier millimétré la courbe représentant $[\text{MnO}_4^-]$ en fonction du temps.
Echelles: temps : 1 cm pour 10 s
concentration : 1 cm pour $0,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- C-3)** Définir, par une relation, la vitesse instantanée de disparition de l'ion MnO_4^- à l'instant t_1 .
Quelle est la signification géométrique de cette vitesse ?
- C-4)** Déterminer sa valeur pour $t = 60 \text{ s}$.
- C-5)** Préciser comment évolue cette vitesse depuis le début jusqu'à la fin de la réaction. Justifier.
- C-6)** Définir le temps de demi-réaction. Déterminer sa valeur.