

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

Année scolaire 2003 - 2004

EPREUVE DE CHIMIE

Durée 3h

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.

Aucun document, formulaire ni table de valeurs n'est autorisé.

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

Le papier millimétré et les feuilles anonymées distribués aux candidats doivent être exempts de signes distinctifs (pas de tampon au nom du lycée ni crayons de couleurs). Le papier millimétré reste anonyme, sera agrafé à la copie et compte dans le nombre total de pages. Chaque page de la copie sera numérotée en bas et au centre « page x/n », n étant le nombre total de pages.

Plan du sujet :

- | | |
|---|--|
| 1. Questions de cours..... | Isomères |
| 2. Document..... | Les minéraux et la naissance de la vie |
| 3. Problème..... | Etude d'une saponification |
| 4. Exercice à caractère expérimental... | Dosage des ions hydrogénocarbonates d'une eau minérale |
| 5. Questionnaire à choix multiples..... | |

QUESTIONS DE COURS

ISOMERES

1. Définir brièvement la notion d'isométrie.
2. Définir le terme « constitution d'une molécule ». On distingue communément trois types d'isométrie de constitution. Citer chacun d'eux. Donner en exemple un couple d'isomères pour chaque cas.
3. Qu'appelle-t-on stéréoisomères ?
Citer les deux grands types de stéréoisomères vus en cours
Quelle est la différence entre ces deux types ?
4. Définir le terme « conformation d'une molécule ».
Mettre en évidence deux conformères particuliers du butane à l'aide de projections de Newman.
5. Expliquer les notations Z et E dans le cas de l'isométrie de configuration d'un composé éthylénique $R_1-CH=CH-R_2$.
Ecrire les formules semi-développées correspondant à chacun des isomères du pent-2-ène.
6. Qu'appelle-t-on molécule chirale ?
Quelle est en chimie organique l'origine de la chiralité la plus fréquente ?
7. Combien de stéréoisomère de configuration le butan-2-ol possède-t-il ? Comment se nomme ce type particulier d'isométrie ?
8. Dessiner, à l'aide de la représentation conventionnelle (représentation de CRAM), les stéréoisomères de configuration du butan-2-ol.

DOCUMENT

LIRE LE TEXTE AVANT DE REPONDRE AUX QUESTIONS

LES MINERAUX ET LA NAISSANCE DE LA VIE

Par ROBERT HAZEN

Il y a quatre milliards d'années, la vie est née sur une Terre recouverte d'air, d'eau et de roches. Quel fut le rôle de chacun de ces éléments dans l'apparition des premières molécules biologiques ? La présence des minéraux aurait été déterminante.

Les minéraux ont offert des niches protectrices aux ingrédients de la vie, leur ont fourni un support, ont sélectionné, concentré et organisé certains d'entre eux.

L'épisode le plus mystérieux de la sélection est peut-être celui qui a doté tous les organismes vivants d'une étrange prédominance d'un certain type d'acides aminés. Comme de nombreuses molécules organiques, les acides aminés se présentent sous deux formes possibles : la gauche et la droite. Elles contiennent les mêmes atomes, mais une des deux molécules est l'image de l'autre dans un miroir : on dit que les molécules sont chirales (la forme gauche est dite L, la droite D). Les expériences de synthèse organique produisent invariablement des mélanges à parts égales d'acides aminés L et D, alors que la proportion des acides aminés L dans les organismes vivants est proche de 100 pour cent.

Les chercheurs ont proposé plusieurs théories pour expliquer ce phénomène étrange. Certains astrophysiciens ont avancé que, lors de la formation de la Terre à partir de nuages de poussières et de gaz contenus dans le Système solaire, certains mécanismes auraient favorisé un excès d'acides aminés L. Toutefois, quels que soient les mécanismes envisagés, ils n'expliquent que des écarts de concentrations en molécules L ou D inférieurs à un pour cent.

On peut aussi imaginer que le mélange initial en acides aminés L et D était équilibré, mais que l'environnement physique a sélectionné l'une des deux formes au détriment de l'autre. Selon moi, les meilleurs environnements susceptibles de réaliser cette sélection sont les faces cristallines des minéraux, qui sont des images l'une de l'autre dans un miroir. Ainsi, j'ai étudié la calcite, un minéral présent dans le calcaire et le marbre, et dont certaines des faces sont des images l'une de l'autre dans un miroir. Or, dans de nombreux coquillages, la calcite que contient la coquille fixe les acides aminés. J'ai alors émis l'hypothèse que les surfaces de calcite présentent des sites bien adaptés à l'un ou à l'autre des deux types d'acides aminés. Avec mes collègues, nous avons réalisé de nombreux essais pour tester cette hypothèse.

Dans une salle blanche qui nous permettait d'éviter toute contamination par des acides aminés omniprésents dans notre environnement, nous avons immergé un cristal de calcite d'une dizaine de centimètres de côté, dans une solution contenant à parts égales des deux formes (L et D) de l'acide aspartique, un acide aminé commun. Au bout de 24 heures, nous avons retiré le cristal de la solution, nous l'avons lavé à l'eau et avons soigneusement récolté tous les acides aminés qui s'étaient fixés sur chacune des faces du cristal. Nous avons observé que les faces L de la calcite sélectionnaient préférentiellement les acides aminés L et vice versa (les différences atteignant parfois 40 pour cent).

Nous avons constaté que, plus les atomes des faces de la calcite étaient organisés en terrasses, mieux elles sélectionnaient une des deux formes. Nous en avons déduit que les acides aminés L et D s'alignent régulièrement sur leurs faces respectives. Dans des conditions environnementales

appropriées, ces rangées organisées d'acides aminés auraient établi des liaisons chimiques et auraient formé des molécules constituées uniquement d'acides aminés gauches ou d'acides aminés droits ressemblant à des protéines.

Les faces gauches et droites des cristaux sont aussi fréquentes les unes que les autres dans la nature, de sorte que la sélection chirale des acides aminés n'a probablement pas eu lieu partout au même moment, mais que le précurseur de toutes les variétés de formes de vie sur la Terre aurait imposé sa chiralité et serait apparu à un moment et en un endroit particuliers. Une protéine a pu se former sur l'une des faces d'un cristal de calcite, puis s'y répliquer (de récentes expériences indiquent que certaines protéines s'autorépliquent). Ainsi, la chiralité de la vie serait le fruit du hasard.

QUESTIONS

1. Quelle est la proportion relative des acides aminés L et D dans les corps vivants ?
2. Qu'est-ce qu'un acide aminé L, un acide aminé D ?
3. Quand dit-on que des molécules sont chirales ?
4. Quelle était probablement la proportion d'acides aminés L et D dans le mélange initial ?
5. Pourquoi cette proportion? Expliquer
6. Quelle sorte d'environnement pourrait exercer une influence secondaire sur cette proportion?
7. Formuler l'hypothèse fondamentale des recherches de Robert Hazen.
8. Avec quel acide aminé et quel minéral, Robert Hazen a-t-il vérifié son hypothèse?
9. D'après le texte, comment les protéines se seraient-elles formées à partir des acides aminés?
10. Pourquoi peut-on constater que la chiralité de la vie serait „le fruit du hasard“?

PROBLEME DE CHIMIE ORGANIQUE

ETUDE D'UNE SAPONIFICATION

On réalise la saponification d'une huile alimentaire que l'on supposera être constituée uniquement d'oléine qui est le triester du glycérol (propan-1,2,3-triol) et de l'acide oléique dont le nom officiel est l'acide Z-octadéc-9-énoïque.

1. L'acide Z-octadéc-9-énoïque peut s'écrire $C_nH_{2n-1}COOH$. Montrer que $n = 17$.
2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de saponification de l'oléine.
3. Nommer le savon obtenu. Indiquer les parties hydrophiles et hydrophobes.
4. Calculer la quantité de matière d'oléine n_{OL} contenue dans 18 g d'huile.

On prépare 30 mL d'une solution d'hydroxyde à la concentration $C_B = 8,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

5. Quelle quantité de matière $n(\text{NaOH})_{\text{ini}}$ contient cette solution et quelle masse d'hydroxyde de sodium doit-on peser pour la préparer ?

On place les 18 g d'huile et les 30 mL de la solution d'hydroxyde de sodium dans un ballon contenant déjà 15 mL d'éthanol (qui sert de solvant). L'ensemble est chauffé à reflux pendant 45 minutes.

6. Déterminer lequel des réactifs a été introduit en excès dans cette saponification.
7. Calculer le nombre de mole maximum de savon que l'on peut espérer obtenir (n_S) et la masse maximale m_S de savon correspondante.

Après plusieurs lavages et récupération des eaux de lavage, on dose l'hydroxyde de sodium en excès qu'elles contiennent par une solution d'acide chlorhydrique. Il faut verser $V_A = 28,3 \text{ mL}$ de l'acide de concentration $C_A = 7,5 \text{ mol.L}^{-1}$ pour obtenir l'équivalence acido-basique.

8. Rappeler la relation obtenue à l'équivalence acido-basique. En déduire le nombre de mole de NaOH restant : $n(\text{NaOH})_{\text{res}}$, contenu dans les eaux de lavage.
9. Montrer que la quantité de matière de NaOH ayant réagi lors de la saponification : $n(\text{NaOH})_{\text{rea}}$ est donnée par la relation : $n(\text{NaOH})_{\text{rea}} = n(\text{NaOH})_{\text{ini}} - C_A \cdot V_A$. Calculer $n(\text{NaOH})_{\text{rea}}$.
10. En utilisant la stoechiométrie de la réaction de saponification et le résultat obtenu à la question 9, calculer le rendement de la réaction.

Données: $M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$;
 $M_{Na} = 23 \text{ g.mol}^{-1}$
 Masse volumique de l'huile alimentaire $\rho_H = 0,90 \text{ g.mL}^{-1}$.
 Masse molaire moléculaire de l'acide oléique : 282 g.mol^{-1}
 Masse molaire moléculaire de l'oléine : 884 g.mol^{-1}
 Masse molaire moléculaire du savon : 304 g.mol^{-1}

EXERCICE A CARACTERE EXPERIMENTAL**DOSAGE DES IONS HYDROGENOCARBONATE D'UNE EAU MINERALE**

On veut déterminer le pK_a du couple $CO_2 ; H_2O / HCO_3^-$.

Pour cela, on réalise le dosage de 50 mL d'une eau minérale gazeuse par une solution S_A d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- On dispose d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique notée S_C de concentration $C_0 = 10 \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer le volume V de cette solution à prélever pour préparer 1 L de la solution S_A .
- Décrire brièvement le mode opératoire à effectuer pour préparer S_A à partir de S_C . Nommer le matériel utilisé.

Le dosage est suivie par pH-métrie. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant:

$V_A(\text{mL})$	0	1	3	5	7	10	12	14	15	15,5
PH	7,3	6,9	6,6	6,5	6,4	6,2	6	5,6	5,4	5

$V_A(\text{mL})$	16	16,5	17	17,5	18	19	20	22	24	26
PH	4,6	3,5	2,8	2,4	2,2	2	1,9	1,8	1,7	1,6

- Faire un schéma annoté du dosage.
- Construire le graphe $\text{pH} = f(V_A)$.
- Déterminer les coordonnées du point d'équivalence et le pK_a du couple étudié.
- Ecrire l'équation-bilan de la réaction du dosage.
- La réaction est-elle totale ou partielle? Justifier la réponse.
- Calculer la masse des ions hydrogénocarbonate HCO_3^- par litre d'eau minérale étudiée.
- On aurait pu réaliser le dosage précédant en utilisant un indicateur coloré. En justifiant la réponse, choisir l'indicateur qui convient dans la liste proposée.

Indicateur coloré	Zone de virage
Hélianthine	3,1 – 4,4
Bleu de bromothymol	6,0 – 7,6
Phénolphtaléine	8,2 - 10

Données: couple H_3O^+ / H_2O : $pK_a = 0$
 $M(HCO_3^-) = 61 \text{ g.mol}^{-1}$

QUESTIONNAIRE À CHOIX MULTIPLES

Indiquer sur votre copie la réponse la plus appropriée à la question posée. Il n'y a qu'une seule bonne réponse par question. Aucune justification n'est demandée.

Exemple:

0. Albert Einstein était:

- A) un chanteur de jazz
- B) un peintre
- C) un physicien
- D) un dentiste

réponse : 0.C

1. On dissout 2g d'hydroxyde de sodium dans 100 ml d'eau. Quelle est la concentration de la solution obtenue ?
A) $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l B) 0,5 mol/l C) $5 \cdot 10^{-2}$ mol D) $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l
2. Dans une fiole jaugée de 500 ml on introduit 25 ml d'acide chlorhydrique de concentration 10^{-1} mol/l et on complète avec de l'eau distillée. Quelle est la concentration de la solution obtenue ?
A) 2,5 mol B) 0,5 mol/l C) $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l D) 0,25 mol/l
3. Quelle est la transformation d'énergie lors de la décharge d'un accumulateur ?
A) énergie chimique → énergie thermique
B) énergie électrique → énergie chimique
C) énergie thermique → énergie chimique
D) énergie chimique → énergie électrique
4. Dans une solution d'hydroxyde de sodium:
A) il n'y a pas d'ions H_3O^+
B) il n'y a pas de molécules NaOH
C) les espèces majoritaires ne sont que les ions OH^-
D) il n'y a pas d'ions
5. Dans un couple acide-base la force de l'acide faible augmente quand:
A) la constante d'acidité diminue
B) le pH diminue
C) la constante d'acidité augmente
D) le pKa augmente
6. Dans une solution d'acide éthanóïque, les molécules CH_3COOH représentent une espèce chimique:
A) minoritaire B) ultra-minoritaire C) majoritaire D) absente
7. On dose une solution d'ammoniac par une solution d'acide chlorhydrique. A l'équivalence:
A) le pH de la solution est égal à 7
B) le pH de la solution est inférieur à 7
C) le pH de la solution est supérieur à 7
D) la solution est basique
8. Quelle est la structure de la molécule PH_3 ?
A) tétraédrique B) triangulaire C) pyramidale D) plane

9. On appelle oxydant une espèce chimique qui:
A) cède des électrons
B) peut se réduire
C) peut s'oxyder
D) augmente son nombre d'oxydation
10. On peut vérifier la présence d'un des produits de la combustion complète des hydrocarbures avec :
A) une solution de permanganate de potassium légèrement basique
B) de l'eau de chaux
C) de l'eau de dibrome
D) une solution de D.N.P.H.
11. Laquelle de ces isoméries n'est pas une stéréoisomérie:
A) l'énantiomérie
B) l'isomérie de conformation
C) l'isomérie de position
D) l'isomérie de configuration
12. Laquelle de ces molécules est chirale :
A) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$
B) $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$
C) $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$
D) HOOC-CHOH-COOH
13. L'oxydation ménagée du propan-2-ol conduit à la formation de:
A) propanal B) acide propanoïque C) propanone D) aucune réaction
14. La propriété spécifique des aldéhydes permettant de les différencier des cétones est:
A) la réaction avec la 2,4-D.N.P.H.
B) leur caractère oxydant
C) leur caractère réducteur
D) la réduction par le réactif de Tollens
15. Parmi les acides cités ci-dessous, lequel est dit « gras »:
A) acide éthanoïque B) acide palmitique C) acide glutanoïque D) acide benzoïque
16. Le groupe fonctionnel $-\text{NH}_2$ a un caractère:
A) acide B) ampholyte C) basique et nucléophile D) basique et électrophile
17. On verse de l'acide chlorhydrique de concentration 10^{-2} mol/l dans 10 ml d'une solution d'ammoniac. L'équivalence est atteinte lorsqu'on a 20 ml de solution acide. La concentration de la solution d'ammoniac vaut:
A) $0,5 \cdot 10^{-2}$ mol/l B) $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l C) $0,2 \cdot 10^{-2}$ mol/l D) $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l
18. Une solution d'acide de concentration 10^{-2} mol/l a un pH égal à 2,9. On peut en déduire:
A) qu'il s'agit d'un acide faible
B) qu'il s'agit d'un acide fort
C) que la valeur du pH est fautive
D) on ne peut rien en déduire
19. Laquelle de ces espèces n'est pas un réactif nucléophile :
A) Na^+ B) Cl^- C) H_2O D) NH_3
20. Le nombre d'oxydation de l'azote dans NO_3^- est:
A) VII B) -V C) -I D) V