## EXAMEN DE MATURITA BLANCHE

## **DES SECTIONS BILINGUES**

# FRANCO-SLOVAQUES ET FRANCO-TCHEQUES

Année scolaire 2005 - 2006

#### **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. Questions de cours	ETUDES DE MOLECULES ORGANIQUES
2. Document	LE MERCURE ÉLÉMENT TOXIQUE
3. Problème	SUIVI CINETIQUE D'UNE ESTERIFICATION
4. Exercice à caractère expérimental	ETUDE DE L'ASPIRINE
5. Questionnaire à choix multiples	OUESTIONS 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.

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.

## QUESTIONS DE COURS

## ETUDE DE MOLECULES ORGANIQUES

Les parties A, B et C sont indépendantes.

#### Partie A

On se propose d'étudier la phéromone de rassemblement de l'abeille domestique. Il s'agit de l'acide 9-hydroxydéc-2-énoïque : CH<sub>3</sub> — CHOH — (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> — CH = CH — COOH

- 1. Nommer les fonctions oxygénées présentes dans la molécule.
- 2. La molécule présente une isomérie de configuration due à la présence d'une double liaison. Représenter les deux isomères correspondants et les nommer.
- 3. a) La molécule renferme un atome de carbone asymétrique. Représenter la formule semi-développée de cette molécule en y indiquant le carbone asymétrique par un astérisque.
  - b) Représenter les deux énantiomères associés à la molécule en utilisant la représentation de CRAM.

#### Partie B

On considère les molécules suivantes :

$$A: CH_3 - CH_2 - CO - NH_2$$

$$\begin{array}{c} C:CH_3 -\!\!\!\!\!-\!CH_2 -\!\!\!\!\!-\!CH -\!\!\!\!\!-\!CH_2 -\!\!\!\!\!-\!CH_3 \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

- 1. Une seule de ces trois molécules présente un atome de carbone asymétrique : laquelle ? Justifier le choix.
- 2. Représenter les deux énantiomères de cette molécule en utilisant la représentation de CRAM.
- 3. Quelle est la fonction chimique présente dans la molécule A?

#### Partie C

- 1. Définir l'isomérie de constitution. Citer les trois différents types d'isomérie de constitution et préciser pour chaque type ce qui permet de différencier les isomères.
- 2. Préciser, pour chaque couple ci-dessous, le type d'isomérie de constitution présenté :

a) 
$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CHO$$
 et  $CH_3 - CH_2 - CO - CH_3$ 

b) 
$$CH_3$$
— $CH$ — $CHO$  et  $CH_3$ — $CH_2$ — $CH_2$ — $CHO$ 
 $CH_3$ 

c) 
$$CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - OH$$
 et  $CH_3 - CH = CH - CH_2 - OH$ 

- 3. On considère la formule brute  $C_4H_{10}O$ .
  - a) écrire les formules et les noms des 6 isomères de constitution ayant cette formule brute
  - b) pour chaque type d'isomérie de constitution, trouver un couple d'isomère (un seul suffit)
  - c) préciser la famille chimique à laquelle appartient chacun de ces isomères

## EXPLOITATION DE DOCUMENT

## LE MERCURE, ELEMENT TOXIQUE

Les régions polaires sont les derniers écosystèmes vierges. L'air, en particulier, y est pur, puisque les régions industrialisées sont éloignées. Malgré tout, la pollution n'épargne pas les pôles. Diverses méthodes d'analyse chimique révèlent que de nombreuses substances anthropiques se trouvent dans les masses d'air arctique et antarctique.

Le mercure est un élément toxique, de sorte que cette découverte souleva de nombreuses questions. Que devient le mercure atmosphérique qui surplombe les pôles au printemps ? Retombe-t-il sur les écosystèmes polaires au moments où les animaux polaires sortent de leur torpeur hivernale pour se reproduire ?

Le mercure élémentaire est volatil, peu soluble dans l'eau et peu réactif, de sorte que des vapeurs de mercure stagnent dans l'atmosphère ; leur "durée de vie" y est de l'ordre de un à deux ans, ce qui laisse le temps à ces vapeurs de diffuser tout autour du globe.

Le transport du mercure dans l'atmosphère, mais aussi dans le sol et dans l'eau, fait actuellement l'objet de nombreuses études : on modélise sa répartition dans l'atmosphère et on recherche sous quelles formes solubles le mercure pénètre dans les organismes vivants et se transmet dans la chaîne alimentaire.

Des résultats montrent que la concentration en composés mercuriels dans l'atmosphère augmente surtout au début du printemps polaire, en même temps que le rayonnement solaire et également dans la neige les dépôts de Hg augmentent pendant la même période. Ainsi, Hg qui disparaît de l'atmosphère s'introduit dans l'écosystème polaire, après avoir produit divers composés à base de Hg susceptibles de se déposer. Entre 50 et 100 tonnes de Hg se déposent chaque année sur l'Arctique.

Quel est donc l'impact de cette pollution sur l'écosystème ?Hg reste-t-il pour l'essentiel piégé dans la neige ? Pénètre-t-il dans la chaîne alimentaire ? La première étape est son absorption par les micro-organismes. Tout dépend de la forme chimique sous laquelle le Hg se présente : les sulfures ou les séléniures, peu solubles, sont difficilement absorbés par les organismes, d'autres formes, plus solubles, s'immiscent facilement dans la chaîne alimentaire. Elles s'y accumulent et , selon les circonstances, se transforment en poisons mercuriels, tel le chlorure de monométhylmercure. Toutefois, aucune substance aussi toxique n'a jamais été trouvée dans la neige polaire.

## **Questions:**

- 1. Quelles sont les propriétés physiques et chimiques du mercure mentionnées dans le texte ?
- 2. Sous quelle forme est le mercure le plus dangereux pour les organismes vivants ? Pourquoi ?
- 3. Sous quelle forme le mercure est le moins dangereux pour les organismes vivants ?
- 4. Pourquoi le mercure s'accumule dans l'atmosphère et combien de temps il y reste ?
- 5. Quelles sont les quantités de mercure déposées chaque année sur le pôle Nord hors de l'atmosphère ?
- 6. Quelle est la première étape de l'absorption du mercure dans la chaîne alimentaire ?
- 7. Quelle est la forme la plus toxique du mercure trouvée au pôle Nord ?
- 8. Comment peut-t-on réduire les quantités de mercure au plan terrestre ?

#### PROBLEME DE CHIMIE GENERALE

#### SUIVI CINETIQUE D'UNE ESTERIFICATION

Dans un bécher, on mélange 40,0 mL d'acide éthanoïque CH<sub>3</sub>COOH et 40,0 mL d'éthanol CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH. A partir de cette solution, on prépare trois mélanges de même volume :

- Le mélange 1 est laissé à la température de la salle: T = 25°C.
- Le mélange 2 est placé dans un bain thermorégulé à T = 60°C.
- Au mélange 3, on ajoute 0,500 mL d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  de concentration c=1,00 mol. $L^{-1}$  et on le laisse évoluer à température ambiante,  $T=25^{\circ}C$ .

Toutes les quinze minutes on prélève 1,00 mL de chaque milieu réactionnel. Chaque prélèvement est versé dans un bécher contenant 10,0 mL d'eau distillée. Le bécher est plongé dans un bain de glace. On ajoute deux gouttes de phénolphtaléine et on dose l'acide qui n'a pas réagi par de l'hydroxyde de sodium NaOH de concentration  $c_b$ . La solution d'hydroxyde de sodium a été préparée en dissolvant 40,0g de NaOH solide par litre d'eau distillée. On obtient les volumes  $V_{eq}(t)$  d'hydroxyde de sodium à l'équivalence suivants :

t(min)		0	15	30	45	60
	Mélange 1	11,9	11,7	11,6	11,3	10,9
$V_{eq}(t)$ en mL	Mélange 2	11,9	11,6	10,4	9,5	8,8
•	Mélange 3	11,9	8,0	6,9	6,8	3,6

- 1. Ecrire l'équation de la réaction d'estérification. Nommer l'ester formé
- 2. Calculer, dans le mélange initial, les quantités de matière d'alcool  $\mathbf{n}_{al}$  et d'acide  $\mathbf{n}_{ac}$ . Le mélange est-il dans des proportions stoechiométriques?
- 3. Pourquoi utilise-t-on de l'acide sulfurique? Pourquoi choisit-on cet acide plutôt qu'un autre acide minéral?
- 4. Pourquoi plonge-t-on les bécher dans un bain d'eau glacée ?
- 5. Donner le schéma du montage du dosage par NaOH.
- 6. Quel est le rôle de la phénolphtaléine? Pourquoi l'avoir choisie?
- 7. Calculer  $\mathbf{c}_{\rm h}$
- 8. Lors du dosage du mélange 3, NaOH réagit aussi avec l'acide sulfurique ajouté. Montrer par un calcul simple que la quantité d'hydroxyde de sodium perdue est négligeable.
- 9. Donner l'expression de la quantité d'acide  $\mathbf{n}_a$  dans un échantillon de 1 mL en fonction de  $\mathbf{V}_{eq}(t)$
- 10. Calculer la quantité initiale d'acide dans un échantillon de 1mL.
- 11. Donner en justifiant l'expression de la quantité d'ester formée n<sub>e</sub> dans un échantillon de 1mL.
- 12. Définir le rendement de la réaction en pourcentage d'ester formé (%<sub>ester</sub>) et en donner l'expression littérale (ou formule).
- 13. Dresser un tableau indiquant la quantité et le pourcentage d'ester formé en fonction du temps pour le mélange 1. Les résultats obtenus pour les mélanges 2 et 3 sont fournis dans le tableau ci-dessous.

t(min)		0	15	30	45	60
Mélange 2	$\mathbf{n}_{\mathbf{e}}$ (en mmol)	0	0,300	1,50	2,4	3,1
	% <sub>ester</sub>	0	2,52	12,6	20	26
Mélange 3	$\mathbf{n}_{\mathbf{e}}$ (en mmol)	0	3,9	5,0	5,1	5,3
	% <sub>ester</sub>	0	33	42	43	45

- 14. Décrire brièvement mais clairement comment déterminer graphiquement la vitesse instantanée de formation de l'ester à t=30min dans un des mélanges à partir de la courbe  $\mathbf{n}_e=\mathbf{f}(t)$ ?
- 15. Calculer les vitesses moyennes en mol.L<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup> entre 0 et 60 minutes de formation de l'ester dans les trois mélanges.
- 16. Interpréter les différences entre les valeurs de la vitesse pour les trois situations.

#### Données

Masses volumiques :  $\rho_{alcool}$  = 0,80 kg.L<sup>-1</sup>;  $\rho_{acide}$  = 1,05 kg.L<sup>-1</sup> Masses molaire atomiques en g.mol<sup>-1</sup> : M(O) = 16,0 ; M(C) = 12,0 ; M(H) = 1,00

#### EXERCICE A CARACTERE EXPERIMENTAL

## ETUDE DE L'ASPIRINE

## I. <u>Description du protocole expérimental de la synthèse de l'aspirine au laboratoire.</u>

A 24,8 g d'acide salicylique (AC), placé dans un erlenmeyer bien sec, on ajoute avec précaution 15,1 mL d'anhydride éthanoïque (AN) puis 5 gouttes d'acide sulfurique concentré. Après avoir adapté un réfrigérant vertical sur l'erlenmeyer, on porte l'erlenmeyer dans un bain-marie à 60 °C pendant 20 minutes.

On retire l'erlenmeyer du bain-marie et on refroidit le mélange réactionnel en y rajoutant de l'eau froide. Des cristaux d'aspirine apparaissent, on les filtre, lave, recristallise et sèche.

- Ecrire l'équation-bilan de la réaction de synthèse de l'aspirine (<u>utiliser les formules semi-</u> développées).
- 2. Pourquoi utilise-t-on l'anhydride éthanoïque au lieu de l'acide éthanoïque?
- 3. Pourquoi l'erlenmeyer utilisé doit être bien sec?
- 4. Suite au protocole expérimental, faire le schéma annoté du dispositif expérimental utilisé pour la synthèse de l'aspirine.
- 5. pourquoi chauffe-t-on le mélange réactionnel ? Quel est alors l'intérêt du dispositif expérimental utilisé pour cette synthèse ?
- 6. Déterminer les quantités de réactifs mis en jeu. Quel est le réactif en excès?
- 7. Le rendement de cette synthèse est de 82,3 %. Calculer la masse d'ester obtenue.

### II. Dosage direct de l'acide acétylsalicylique dans un comprimé d'aspirine.

Après avoir broyé le comprimé d'aspirine dans un mortier, on le dissout dans de l'eau distillée pour obtenir 500 mL de solution  $S_A$ . Un volume 50 mL de la solution  $S_A$  est dosé à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $2,00\times10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>. Le milieu étant très dilué, seules les réactions acido-basiques sont à prendre en considération. On suit l'évolution du pH au cours du dosage, la température étant 25°C. Le candidat exploite la courbe pH-métrique de dosage en annexe sur la dernière page (page 10). Celle-ci sera rendue avec la copie.

- L'acide acétylsalicylique est-il un acide fort ou faible? Ecrire l'équation-bilan de sa réaction avec l'eau (<u>utiliser les formules semi-développées</u>). Donner le nom de la base conjuguée de l'acide acétylsalicylique.
- 2. Déterminer graphiquement (à l'aide de la méthode des tangentes parallèles) les coordonnées du point d'équivalence.
- 3. Trouver graphiquement le  $pK_A$  du couple acide/base ainsi mis en évidence. Justifier la démarche utilisée.
- 4. Déterminer la concentration c<sub>A</sub> de la solution dosée.
- 5. Calculer la masse d'acide acétylsalicylique contenu dans le comprimé.

Données: 
$$\rho_{AN} = 1,082 \text{ g.mL}^{-1}; M_H = 1 \text{ g.mol}^{-1}, M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}, M_O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$$

Espèce chimique	Formule	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )
acide salicylique	ОН	138
anhydride éthanoïque	H <sub>9</sub> C == 0	102
acide acétylsalicilyque (aspirine)	ососн	180

Aucune justification n'est demandée.

# QUESTIONNAIRE A CHOIX MULTIPLES

Le candidat répond sur la feuille annexe intitulée : REPONSES AU QCM (page 9)

# LA FEUILLE ANNEXE "REPONSES AU QCM" SERA REMISE AVEC LA COPIE

Il	Il n'y a qu'une seule bonne réponse par question.						
1.	Une solution (A) 2	de mono acide fa B) 12	aible de conce C) 7	entration $c = 1 \times 10^{\circ}$ D) 5,6	<sup>-2</sup> mol.L <sup>-1</sup> peut a E) 14	voir un pH de :	
2.	A quelle famii A) aux aldéh B) aux alcèn C) aux alcan D) aux céton E) aux alcoo	nydes es es nes	chimiques ap	ppartiennent le gér	aniol et le ment	hol?	
3.	Dans laquelle A) HClO <sub>4</sub>	des substances : B) HC		hlore possède-t-il l ) HClO D)		é d'oxydation ? E) Cl <sub>2</sub>	
4.	A) se dismut B) se réduit ( C) s'oxyde e	te en soufre et $S$ en $H_2S$ en ion $SO_4^{2-}$	$O_3^{2-}$	ieu acide le dioxyo	le de soufre :		
5.	On vérifie la p A) une soluti B) de l'eau d C) de l'eau d	orésence d'un de ion de permanga le chaux le dibrome ion de D.N.P.H.	es produits de anate de potas	la combustion cor ssium légèrement b		ocarbures par :	
6.	Parmi les com A) NO	nposés proposés B) NO <sub>2</sub>	lequel n'est p C) SO <sub>2</sub>	pas un polluant ma $\stackrel{\cdot}{D}$ $O_3$	jeur de l´atmosp E) HCl	phère?	
7.	A) est croiss B) présente t C) présente t D) présente t		alence à un p alence à un p alence à un p	H < 7	e à 25°C :		
8.	Quelle est la g A) tétraédri	géométrie de la r ique B) trig			pyramidale	E) coudée	

est différente, on peut alors affirmer qu'il s'agit :

	A) d'isomères de conformation B) d'isomères de constitution C) d'isomères de configuration D) d'énantiomères E) d'isomères de chaîne
10.	La chaleur d'une réaction est égale :  A) à la somme des énergies de liaison des réactifs diminuée de la somme des énergies de liaison des produits  B) à la somme des énergies de liaison des réactifs diminuée de la somme des énergies de liaison des réactifs C) à la somme des énergies des liaisons formées diminuée de la somme des énergies des liaisons rompues D) à la chaleur de la réaction inverse  E) aucune réponse n'est correcte
11.	La molécule $CH_3CH_2COOCH_3$ est : A) une cétone B) un anhydride C) un ester D) un savon E) un éther-oxyde
12.	On définit le temps de demi-réaction d'une réaction totale lorsque les réactifs ne sont pas dans les proportions stoechiométriques comme :  A) le temps au bout duquel la moitié du produit formé a disparu  B) la moitié du temps au bout duquel l'équilibre a été atteint  C) le temps au bout duquel la moitié du réactif en excès a disparu  D) le temps au bout duquel la moitié du réactif en défaut a disparu  E) la durée d'une oxydation au cours d'une réaction redox
13.	Le nombre d'oxydation de l'élément chrome dans l'ion dichromate $Cr_2O_7^{\ 2-}$ est : A) II B) III C) IV D) VI E) VII
14.	La chiralité d'une molécule peut provenir de l'existence : A) de deux isomères Z et E B) d'isomères de conformation C) de deux isomères cis et trans D) d'isomères de chaîne E) d'un carbone asymétrique
15	Parmi les structures ci-dessous choisir celle qui est dite coudée A) H <sub>2</sub> S B) CO <sub>2</sub> C) HCN D) BeCl <sub>2</sub> E) C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
16.	La chaîne carbonée d'un savon est : A) hydrophobe B) hydrophile C) nucléophile D) électrophile E) protolytique
17	Le chauffage à reflux d'un mélange réactionnel liquide présente, <u>par rapport à un chauffage simple</u> , l'avantage suivant :  A) la distillation du mélange se produit plus complètement  B) la réaction se déroule à une température plus élevée ce qui accélère la réaction  C) la réaction se déroule à une température plus basse ce qui empêche la décomposition éventuelle des réactifs  D) l'équilibre de la réaction étant ainsi déplacé au fur et à mesure de la réaction vers les produits, la réaction devient quasiment totale  E) les réactifs aussi bien que les produits sont ainsi retenus dans le mélange réactionnel sans pouvoir s'échapper

9. Lorsque deux molécules sont des isomères séparables ayant la même constitution, la disposition des atomes

18.	<ul><li>A) ajouter un cataly</li><li>B) chauffer</li><li>C) éliminer l'alcool</li></ul>	seur solide du mélange réactionne	équilibre d'estérification-l	nydrolyse, on peut :		
19.	Une très bonne solubilité dans l'eau caractérise un des hydroxydes suivants :  A) KOH  B) Cu(OH) <sub>2</sub> C) Ca(OH) <sub>2</sub> D) Zn(OH) <sub>2</sub> E) Fe(OH) <sub>3</sub>					
20.	,	méries n'est pas une st	, , , , , , ,	<i>5)</i> 2h(011) <sub>2</sub>	2,15(011)3	

- B) l'isomérie de conformation
- C) l'isomérie de position
- D) l'isomérie de configuration
- E) l'isomérie Z/E

19.

20.

## ANNEXE: REPONSES AU QCM

## CETTE FEUILLE EST A RENDRE AVEC LA COPIE

réponse. En cas d'erreur le candidat noirci la case et marque la bonne réponse d'une croix. Si la bonne

Le candidat répond sur cette feuille annexe en faisant une croix dans la case correspondant à la bonne case a été noircie par erreur, le candidat entoure cette case d'un cercle. Aucune justification n'est demandée. Il n'y a qu'une seule bonne réponse par question. Exemple de question: 0. Lavoisier était : A) un chimiste B) un joueur de jazz C) un écrivain D) un homme politique E) un peintre Exemples de réponses valables pour la réponse juste A : A  $\mathbf{C}$ D  $\mathbf{E}$ В  $\times$ 0. X0. 0. GRILLE DE REPONSE:  $\mathbf{C}$ A B D  $\mathbf{E}$ 1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 

# EXERCICE A CARACTERE EXPERIMENTAL

## ETUDE DE L'ASPIRINE

## COURBE À RENDRE AVEC LA COPIE

