

COLLEGE FRANÇOIS XAVIER VOGT		DEPARTEMENT DE CHIMIE		
TYPE D'EVALUATION	EPREUVE	CLASSES	SESSION	DUREE
CONTROLE	CHIMIE	T ^{LES} C ET D	MARS 2019	3H

L'épreuve comporte 4 exercices indépendants et le candidat traitera tous les exercices. La qualité de la présentation et de la rédaction seront pris en compte lors de la correction.

EXERCICE I: CHIMIE ORGANIQUE 6 POINTS

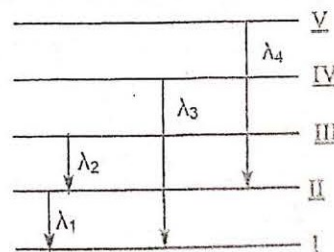
La molécule d'alcool iso amylique A de formule semi-développée $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, est le constituant essentiel d'un alcool commercial. On mélange 16 g d'acide éthanoïque (CH_3COOH), 8 g d'alcool iso amylique, 0,5 mL d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierres ponce, puis on chauffe à reflux pendant une heure environ.

- 1.1. Faire le schéma annoté du dispositif de montage à reflux en précisant les noms des trois principaux éléments. 0,75 pt
- 1.2. Que signifie chauffer à reflux ? 0,25 pt
- 1.2.1. Pourquoi chauffe-t-on ce mélange ? 0,25 pt
- 1.2.2. Quel sont les rôles de l'acide sulfurique et de la pierre ponce ? 0,5 pt
- 1.3. Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu. 0,5 pt
- 1.3.1. De quel type de réaction s'agit-il ? 0,25 pt
- 1.3.2. Donner 2 propriétés de cette réaction. 0,25 pt
- 1.3.3. Pourquoi utilise-t-on un réactif en excès ? Quel est ce réactif ? 0,75 pt
- 1.3.4. Quelle est la masse du principal produit formé si le rendement de la réaction est de 67% ? 0,5 pt
- 1.4. L'oxydation ménagée de l'alcool iso amylique A en présence d'une solution aqueuse de permanganate de potassium en excès conduit à deux composés B et C. B donne une coloration jaune orangée avec la 2,4-DNPH et rosit le réactif de schiff tandis que C rougit le papier pH.
- 1.4.1. En utilisant les formules semi-développée, écrire l'équation-bilan de la réaction de passage de A à B et nommer le composé B. 1 pt
- 1.4.2. En utilisant les formules semi-développée, écrire l'équation-bilan de la réaction de passage de A à C et nommer le composé C. 1 pt

Données en g/mol : $M(\text{O}) = 16$; $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{H}) = 1$.

EXERCICE 2 : CHIMIE GENERALE 4 POINTS

La figure ci-contre représente un diagramme simplifié des niveaux d'énergie de l'atome de lithium, de numéro atomique 3 et de formule électronique K^2L^1 . Les niveaux d'énergie sont notés I, II, III et IV. On considère les quatre transitions représentées sur le diagramme. Les longueurs d'onde correspondantes sont : $\lambda_1 = 671 \text{ nm}$; $\lambda_2 = 812 \text{ nm}$; $\lambda_3 = 323 \text{ nm}$ et $\lambda_4 = 610 \text{ nm}$.



Dr. (PLEG) NONO

"LE SAVOIR C'EST LE POUVOIR"

02.03.19

- 2.1. Montrer qu'entre l'énergie de W d'un photon et sa longueur d'onde λ existe la relation $E \approx \frac{1243}{\lambda}$ où λ est exprimé en nm et W en eV. 1 pt
- 2.2. Déterminer en eV, l'énergie des photons émis lors de chacune des quatre transitions 1 pt
- 2.3. L'énergie du niveau I vaut $E_1 = -5,39$ eV. C'est l'énergie de l'électron externe dans son état fondamental. Affecter à chaque niveau du diagramme la valeur de son énergie E_n (en eV). 1 pt
- 2.4. Pour quelle valeur de la longueur d'onde des radiations incidentes les atomes de lithium subiront-ils une ionisation à partir de l'état fondamental ? 1 pt

$$h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s} ; c = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1} ; 1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

EXERCICE 3 :

ACIDE ET BASE

6 POINTS

Lors du dosage pH-métrique de $V_B = 20$ mL d'une solution inconnue de base B à 25 °C, on utilise une solution centimolaire d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$).

- 3.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit. 0,25 pt
- 3.2. Dessiner et donner les noms précis de deux verreries indispensables pour ce dosage. 0,5 pt
- 3.3. Les mesures effectuées lors du dosage ont permis de dresser le tableau de valeurs suivant :

V_A (mL)	0	1	3	5	7	10	12	15	17	19	20	21	23	25	27	30
pH	10,7	10,3	9,9	9,6	9,4	9,2	9,0	8,7	8,4	7,8	5,1	3,4	3,0	2,9	2,8	2,7

- 3.3.1. Tracer le graphe $\text{pH} = f(V_A)$ et déterminer graphiquement par la méthode des tangentes le point d'équivalence E ainsi que ses coordonnées. 1 pt

Echelle : 1 cm pour 2 mL et 1 cm pour une unité de pH.

- 3.3.2. A partir de l'allure de la courbe obtenue à la question 3.3.1., la base B est-elle une base forte ou une base faible ? Justifier la réponse. 0,5 pt
- 3.3.3. A partir des données du point E, quelle est la force de la base B ? Justifier 0,5 pt
- 3.3.4. Déterminer la concentration molaire de la solution dosée. 0,5 pt
- 3.3.5. Déterminer graphiquement les coordonnées du point I (demi-équivalence). 0,25 pt
- 3.3.6. Identifier le couple acide/base ainsi mis en jeu. Justifier la réponse. 0,5 pt
- 3.4. Calculer la constante K_R de la réaction de dosage. Que peut-on conclure ? 0,5 pt
- 3.5. Quel indicateur coloré aurait-on utilisé en l'absence du pH-mètre ? Justifier la réponse 0,5 pt
- 3.6. Déterminer pour un volume $V_A = 9$ mL d'acide versé, les concentrations molaires de toutes les espèces chimiques présentes en solution. 1 pt

couples acide/base	$\text{HClO} / \text{ClO}^-$	$\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$	$\text{CH}_3 - \text{NH}_3^+ / \text{CH}_3 - \text{NH}_2$
$\text{p}K_A$	7,3	9,2	10,7

Indicateurs colorés	Hélianthine	Rouge de méthyle	Phénolphthaleine
Zones de virages	3,1 à 4,4	4,2 à 6,2	8,0 à 10,0

<http://www.edusec.biz>

Lors d'une séance de travaux pratiques, un groupe d'élèves de terminale scientifique du collège Vogt décide de fabriquer un savon en suivant les 3 étapes suivantes :

Etape 1 :

Ils chauffent pendant 30 min, un mélange de :

- $2,0 \times 10^{-2}$ mol d'huile de soja (essentiellement constituée de l'oléine) qui est un triester de l'acide oléique de formule $C_{17}H_{33}COOH$ et du glycérol ;
- $2,0 \times 10^{-2}$ mol d'hydroxyde de sodium ;
- 2 mL d'éthanol ;
- Quelques grains de pierres ponce.

Etape 2 :

Ils laissent refroidir le mélange quelques minutes puis ils le transvasent dans un bécher contenant une solution aqueuse concentrée de chlorure de sodium.

Etape 3 :

Le précipité obtenu est filtré, rincé à l'eau salée, séché puis pesé. Sa masse expérimentale obtenue est de 10,5 g.

- 4.1. Ecrire l'équation-bilan de formation de l'oléine. 0,5 pt
- 4.2. Préciser les noms des opérations réalisées aux étapes 1 et 2. 0,5 pt
- 4.3. Quel est le rôle de l'éthanol ? 0,25 pt
- 4.4. Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu à l'étape 1 en utilisant les formules semi-développée et nommer les composés obtenus. 1 pt
- 4.4.1. Les réactifs sont-ils dans les proportions stoechiométriques ? Justifier par calcul 0,75 pt
- 4.4.2. Calculer le rendement de cette transformation. 1 pt

Données en g/mol : $M(Na) = 23$; $M(O) = 16$; $M(C) = 12$; $M(H) = 1$.



MINI SESSION DE CHIMIE :

Durée : 3 h

Classe : Tle CD

Coef : 2

On donne, en g.mol⁻¹ : C = 12 ; O = 16 ; H = 1 ; Na = 23 ; N = 14

EXERCICE 1 : Chimie organique. / 6 points.

1. Choisir la bonne réponse parmi celles proposées :
La formule brute C₆H₁₄O peut représenter : 2,2-diméthylbutan-3-ol ;
(b) 2,2-diméthylbutanal ; (c) 3,3-diméthylbutan-2-ol. 0,50 pt
2. Nommer les composés suivants :
(a) C₆H₁₃ - CH₂ - CH(CH₃) - CHOH - CH₃
(b) CH₂ = CH - CH(CH₃) - CHOH - CH(CH₃)₂ 0,50 pt
3. Un monoalcool saturé non cyclique (A), à chaîne ramifiée, contient 18,18% en masse d'oxygène.
 - 3.1. Déterminer la formule moléculaire de (A). 0,50 pt
 - 3.2. La déshydratation de (A) en présence d'alumine Al₂O₃ à 350°C conduit à la formation de 3 (trois) produits autres que l'eau. D'autre part, l'oxydation de (A) en présence d'une solution de dichromate de potassium (2K⁺ + Cr₂O₇²⁻) en milieu acide, transforme cet alcool en un composé organique (B) qui ne peut pas subir une oxydation poussée.
 - 3.2.1. Déterminer, à l'aide de ce qui précède, la classe, la formule semi-développée et le nom de (A). 0,75 pt
 - 3.2.2. Donner les formules semi-développées et les noms des produits organiques formés lors de la déshydratation de l'alcool (A). 0,75 pt
 - 3.3. Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydation ménagée de (A) avec (2K⁺ + Cr₂O₇²⁻) en milieu acide. Nommer le produit organique formé (B). 0,75 pt
4. On traite 4,00 g d'un triglycéride X, à chaud, par une solution d'hydroxyde de sodium contenant 1,00 g de ce composé. Une fois la réaction terminée, on dose l'hydroxyde de sodium restant et on constate qu'il reste 0,405 g de ce composé non entré en réaction. Le triglycéride X est un triester du glycérol et d'un seul acide gras à chaîne carbonée saturée R - COOH.
 - 4.1. Ecrire l'équation bilan de la réaction entre le triglycéride X et l'hydroxyde de sodium. 0,50 pt
Quel est le nom de cette réaction ? Quelles sont ses propriétés ? 0,75 pt
 - 4.2. Déterminer la masse molaire M du triglycéride X, ainsi que sa formule semi-développée. 1,00 pt

EXERCICE 2 : Acides et bases. / 6 points

Les mesures sont effectuées à 25°C.

Parmi les différentes expressions suivantes, reconnaître celle qui représente la constante d'ionisation d'un acide BH^+ dans l'eau :

a) $\frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]}$; b) $\frac{[B][H_2O]}{[BH^+]}$; c) $\frac{[BH^+][H_3O^+]}{[B]}$. 0,50 pt

On considère les solutions aqueuses suivantes:

l'acide propanoïque de $pK_a = 4,9$; l'acide 2-chloropropanoïque de $pK_a = 2,7$; l'acide 3-chloropropanoïque de $pK_a = 4,7$; l'acide 2,2-dichloropropanoïque de $pK_a = 1,5$; l'acide 2,3-dichloropropanoïque de $pK_a = 2,2$.

1. Comparer la force relative de ces acides en les classant sur une échelle de pK_a . 0,50 pt

2. En utilisant le classement précédent, préciser l'influence du nombre d'atomes de chlore que contient la molécule et de leurs positions dans la molécule sur la force relative de ces acides. 0,50 pt

L'acide nitrique HNO_3 est un acide fort.

1. Ecrire l'équation bilan de la réaction de dissolution de l'acide nitrique dans l'eau. 0,25 pt

2. Un flacon commercial de 1 L d'acide nitrique de densité 1,2 contient en masse 76,1% de HNO_3 . Quelle est la concentration C de l'acide nitrique dans cette solution commerciale? 0,50 pt

L'acide ascorbique, de formule brute $C_6H_8O_6$, plus connu sous le nom de vitamine C, est un antioxydant vendu en pharmacie sous forme de comprimés de « 500 mg ».

1. Un élève de Terminale se propose de vérifier l'indication de masse d'un comprimé de « 500 mg » de vitamine C. Pour cela, il dissout un comprimé dans un volume $V_0 = 200$ mL d'eau. Soit S_0 la solution obtenue. Il procède au dosage pH-métrique d'un volume $V_a = 20$ mL de la solution S_0 par une solution de soude de concentration $C_b = 1,56 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. Pour simplifier, on notera AH/A^- le couple acide-base de la vitamine C.

4.1.1. Ecrire l'équation bilan de la réaction de la vitamine C avec la soude. 0,25 pt

4.1.2. A l'aide de la courbe $pH = f(V)$ fournie à la page 4, déterminer graphiquement le volume V_E de base versé à l'équivalence en donnant le nom de la méthode utilisée. 0,50 pt

4.1.3. En déduire la valeur de la concentration molaire C_0 de l'acide dans la solution titrée, puis la masse d'acide ascorbique présente dans le comprimé. Conclure. 0,75 pt

4.1.4. Déterminer graphiquement le pK_a du couple acide-base de la vitamine C. 0,25 pt

1.2. L'élève lit plus attentivement la notice du médicament et y trouve les indications suivantes : Vitamine tamponnée, acide ascorbique : 247,7 mg ; ascorbate de sodium : 281,4 mg ; acide ascorbique total : 500 mg.

4.2.1. Calculer, à partir des indications de la notice, les quantités de matière d'acide ascorbique et d'ions ascorbate présentes dans un comprimé. 0,50 pt

4.2.2. On admet que les quantités de matière d'acide ascorbique et d'ions ascorbate présentes à l'équilibre dans la solution obtenue par l'élève sont les mêmes que dans le comprimé. Déterminer le pH de la solution S_0 . Donner sa propriété et son intérêt. 0,75 pt

Sachant que le pH à l'intérieur de l'estomac est voisin de 1, justifier par le calcul l'indication « acide ascorbique total : 500 mg » portée sur la notice. 0,75 pt

EXERCICE 3 : Chimie générale. / 4 points

Un ion hydrogénoïde est un ion ayant la même structure électronique que l'atome d'hydrogène ; c'est-à-dire possédant un seul électron gravitant autour du noyau. C'est le cas de l'ion lithium Li^{2+} . Un électron unique gravitant autour d'un noyau de numéro atomique Z sur le niveau n

possède l'énergie $E_n = -\frac{E_0 Z^2}{n^2}$.

- 1. Répondre par vrai ou faux. Le spectre de l'atome d'hydrogène est continu. 0,25 pt
 - 2. Définir : transition. 0,25 pt
 - 3. L'électron passe d'un niveau d'énergie E_n à un niveau inférieur d'énergie E_p .
 - 3.1. Y a-t-il absorption ou émission de photon ? Justifier. 0,25 pt
 - 3.2. Exprimer la longueur d'onde de la radiation correspondante λ en fonction de E_0 , Z, n, p, h et c. 0,50 pt
 - 3.3. On peut écrire cette longueur d'onde λ sous la forme $\lambda = \frac{1}{R} \left(\frac{n^2 p^2}{n^2 - p^2} \right)$. Exprimer R en fonction de E_0 , Z, h et C. 0,50 pt
 - 3.4. Calculer la constante R dans les cas suivants :
 - a) Atome d'hydrogène H : $R = R_1$. 0,25 pt
 - b) Ion Li^{2+} : $R = R_2$. 0,25 pt
 - 4. On considère la série de Balmer dans le spectre atomique de l'hydrogène : Il s'agit de l'ensemble des raies correspondant à des transitions décroissantes qui ramènent l'atome d'hydrogène d'un niveau excité n au niveau $p = 2$. Calculer l'écart $\Delta\lambda$ entre la plus grande et la plus courte des longueurs d'onde de cette série. 0,50 pt
 - 5. Calculer l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène et de l'ion hydrogénoïde Li^{2+} . 0,50 pt
 - 6. On envoie sur des atomes d'hydrogène pris à l'état fondamental des photons d'énergie respective 1,9 eV, 3,4 eV, 10,2 eV et 14 eV. Quel(s) est (sont) le (les) photon(s) susceptible(s) d'être absorbé(s) ? Préciser l'état final du système cas d'absorption. 0,75 pt
- Données :** numéros atomiques : H (Z = 1) ; Li (Z = 3). $E_0 = 13,6$ eV.
 Constante de Planck : $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s ; célérité de la lumière dans le vide : $c = 3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹ ;
 1 eV = $1,6 \cdot 10^{-19}$ J.

EXERCICE 4 : Cinétique chimique. / 4 points

L'eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène H_2O_2 se décompose lentement en produisant du dioxygène, selon l'équation bilan : $2H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H_2O$.

A l'instant $t = 0$, début de l'expérience, une solution contient 1 mole d'eau oxygénée et son volume est $V_0 = 2$ litres, volume considéré constant au cours de l'expérience. A pression constante, on mesure le volume $V(O_2)$ de dioxygène dégagé différents instants. Dans les conditions expérimentales, le volume molaire V_m des gaz vaut $V_m = 24$ L.mol⁻¹.

1. Montrer que la concentration en eau oxygénée restante, notée C_R , est donnée par

l'expression $C_R = \frac{1 - 2 \frac{V(O_2)}{V_m}}{V_0}$.

0,50 pt

Recopier le tableau de mesures ci-dessous, le compléter et tracer la courbe représentative de C_R en fonction de t , sur le document à remettre avec la copie.

Echelles : 1 cm pour 0,04 mol.L⁻¹ ; 1 cm pour 30 min.

1,00 pt

t (min)	0	30	60	90	120	180	240	300	360	420
V(O ₂) (L)	0	2,50	4,53	5,86	7,37	9,16	10,56	11,16	11,40	11,60
C _R (mol/L)								0,026	0,026	0,026

Définir la vitesse volumique de disparition de l'eau oxygénée et la déterminer graphiquement à la date $t = 120$ min, puis à la date $t = 360$ min.

0,75 pt

A quelle date cette vitesse est-elle maximale ?

0,25 pt

Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

0,25 pt

Etablir la relation entre la vitesse de formation du dioxygène et la vitesse de disparition de l'eau oxygénée. En déduire la vitesse volumique de formation du dioxygène à la date $t_{1/2}$.

0,50 pt

Pour décomposer rapidement l'eau oxygénée en dioxygène, on emploie un catalyseur, l'ion fer II, du couple Fe^{3+} / Fe^{2+} . Les couples de l'eau oxygénée mis en jeu sont H_2O_2 / H_2O et O_2 / H_2O_2 , en milieu acide. Comment les ions fer II interviennent-ils pour catalyser la dismutation de l'eau oxygénée ? On décomposera cette réaction en deux étapes. 0,75 pt

