

CHIMIE

DATE : 7 juin 2016

DURÉE DE L'EXAMEN :

3 heures (180 minutes)

MATÉRIEL AUTORISÉ :

Calculatrice : TI-Nspire en mode « Press-to-Test »

REMARQUES :

- Vous devez répondre aux deux questions A et aux deux questions B.
- Utilisez des feuilles d'examen différentes pour chaque question.

BACCALAURÉAT EUROPÉEN 2016 : CHIMIE

Question A1		
	Page 1/2	Barème
<p>a) Le Prince Youssoupov, neveu du Tsar Nicolas II, tenta d'empoisonner Grigori Raspoutine, le "moine fou". Il ajouta des ions cyanure, $\text{CN}^-(\text{aq})$, hautement toxiques, sous la forme de cyanure de potassium, $\text{KCN}(\text{s})$, à des gâteaux.</p> <p>On raconte que Raspoutine mangea plusieurs de ces gâteaux contenant le poison. On pense qu'il a survécu car Youssoupov avait stocké le cyanure de potassium dans un milieu humide.</p> <p>Le dioxyde de carbone atmosphérique, $\text{CO}_2(\text{g})$, peut réagir avec l'eau contenue dans l'air humide selon l'équation suivante :</p> <p>Equation 1 : $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$</p> <p>L'acide carbonique formé, $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$, va alors réagir avec le cyanure de potassium pour former du cyanure d'hydrogène, $\text{HCN}(\text{g})$, et de l'hydrogénocarbonate de potassium, $\text{KHCO}_3(\text{aq})$:</p> <p>Equation 2 : $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{KCN}(\text{aq}) \rightarrow \text{KHCO}_3(\text{aq}) + \text{HCN}(\text{g})$</p> <p>Le gaz cyanure d'hydrogène s'échappe du milieu réactionnel. Seul subsiste l'hydrogénocarbonate de potassium qui est inoffensif.</p> <p>Lorsque le cyanure d'hydrogène se dissout dans l'eau, il se comporte comme un acide faible.</p> <p>i. Ecrire l'équation de la réaction du cyanure d'hydrogène avec l'eau. 1 point</p> <p>ii. Identifier les deux couples acide/base conjugués impliqués dans la question a)i. 2 points</p> <p>iii. Donner l'expression de la constante d'acidité, K_a, du cyanure d'hydrogène. 1 point</p> <p>iv. Calculer le pH d'une solution aqueuse de volume $5,00 \times 10^{-1} \text{ dm}^3 (\text{L})$, contenant 1,35 g de cyanure d'hydrogène. 3 points</p> <p>v. Déterminer, à l'aide de l'équation 2 ci-dessus, si le $\text{p}K_a$ de l'acide carbonique est plus élevé ou plus faible que celui du cyanure d'hydrogène. Justifier la réponse. 2 points</p> <p>On donne : Masses molaires atomiques en g mol^{-1} : H : 1,01 ; C : 12,0 ; N : 14,0 ; $\text{p}K_a (\text{HCN}(\text{aq})) = 9,31$ dans les conditions expérimentales.</p>		

BACCALAURÉAT EUROPÉEN 2016 : CHIMIE

Question A1	
	Page 2/2
	Barème
<p>b) On a dosé un échantillon de $2,00 \times 10^{-2} \text{ dm}^3$ (L) d'une solution de cyanure d'hydrogène, HCN(aq), de concentration $1,00 \text{ mol dm}^{-3}$ (mol L^{-1}), par une solution d'hydroxyde de potassium, KOH(aq), de concentration $1,00 \text{ mol dm}^{-3}$ (mol L^{-1}).</p> <p>i. Ecrire l'équation de la réaction de titrage.</p> <p>ii. Calculer le pH de la solution d'hydroxyde de potassium utilisée pour le titrage.</p> <p>iii. Montrer par calcul que le pH de la solution finale après l'addition de $1,00 \times 10^{-2} \text{ dm}^3$ (L) de la solution d'hydroxyde de potassium, correspond au $\text{p}K_a$ du cyanure d'hydrogène, $\text{p}K_a(\text{HCN}) = 9,31$.</p> <p>On donne : $\text{p}K_e = 14,00$ dans les conditions expérimentales.</p>	<p>2 points</p> <p>2 points</p> <p>4 points</p>
<p>c) Les solutions tampons résistent aux variations de pH lors de l'ajout de quantités modérées d'acide ou de base.</p> <p>i. Décrire deux méthodes pour préparer une solution tampon en utilisant un acide faible HY(aq) (les calculs ne sont pas exigés).</p> <p>ii. Ecrire deux équations pour montrer comment une solution tampon ($\text{HY(aq)}/\text{Y}^-(\text{aq})$) résiste aux variations de pH lors de l'ajout d'acide ou de base.</p>	<p>2 points</p> <p>2 points</p>
<p>d) L'ion hydrogénocarbonate, $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$, est amphotère.</p> <p>i. A l'aide de deux équations, montrer son caractère amphotère dans l'eau.</p> <p>ii. Donner les deux couples acide/base conjugués impliquant l'ion hydrogénocarbonate.</p>	<p>2 points</p> <p>2 points</p>

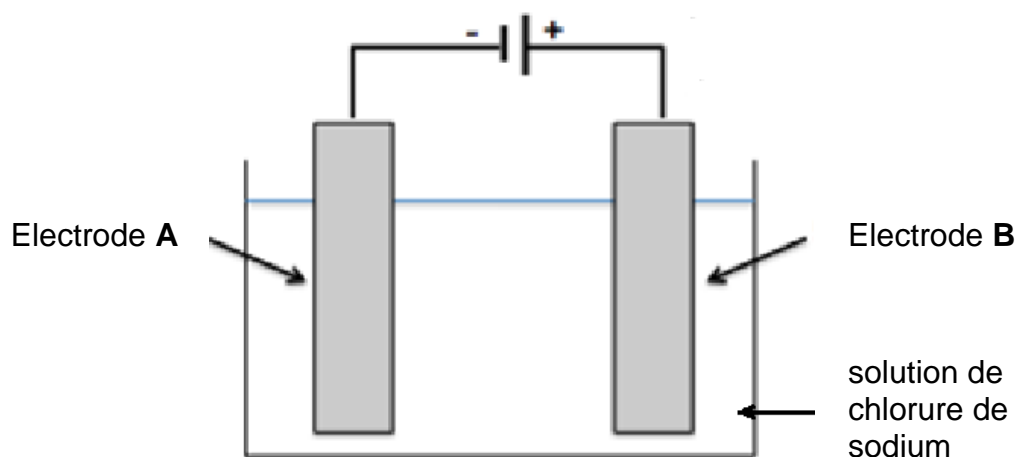
BACCALAURÉAT EUROPÉEN 2016 : CHIMIE

Question A2		
	Page 1/3	Barème
<p>L'eau de Javel est une solution basique d'hypochlorite de sodium, $\text{NaClO}(\text{aq})$, et de chlorure de sodium, $\text{NaCl}(\text{aq})$. Elle est principalement utilisée pour ses propriétés désinfectantes et blanchissantes.</p> <p>a) L'eau de Javel peut être produite en faisant circuler du dichlore gazeux, $\text{Cl}_2(\text{g})$, à travers une solution diluée d'hydroxyde de sodium, $\text{NaOH}(\text{aq})$. Le procédé est décrit par l'équation 1 non équilibrée suivante :</p> <p style="text-align: center;">Equation 1 : $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{ClO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$</p> <p>Lorsque le dichlore réagit avec une solution concentrée chaude d'hydroxyde de sodium, une autre réaction a lieu. Elle est décrite par l'équation 2 non équilibrée. Un des produits formés, le chlorate de sodium, NaClO_3, était utilisé par le passé comme désherbant.</p> <p style="text-align: center;">Equation 2 : $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{ClO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$</p>		
i.	Déterminer le nombre d'oxydation du chlore dans Cl_2 , Cl^- , ClO^- , and ClO_3^- .	2 points
ii.	En utilisant les nombres d'oxydation, identifier les couples redox mis en jeu dans l' équation 1 .	2 points
iii.	Equilibrer l' équation 1 .	1 point
iv.	Equilibrer l' équation 2 .	2 points

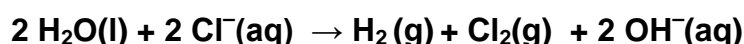
Question A2

Page 2/3 Barème

- b) Le dichlore est produit par électrolyse d'une solution de chlorure de sodium, NaCl(aq) .



L'équation-bilan de la réaction est :



- i. Ecrire la demi-équation correspondant à l'oxydation et préciser à quelle électrode (**A** ou **B**) elle a lieu. 2 points
- ii. La formation de dihydrogène, $\text{H}_2(\text{g})$, et de dichlore, $\text{Cl}_2(\text{g})$, est-elle en accord avec les potentiels standard redox ? Expliquer votre réponse. 3 points
- iii. Calculer le temps nécessaire à la synthèse de $1,00 \times 10^4 \text{ dm}^3$ (L) de dichlore, $\text{Cl}_2(\text{g})$, si le courant est de $1,50 \times 10^4 \text{ A}$. 3 points

On donne : Potentiels standard redox :

Couple redox	E° / V
$\text{Cl}_2(\text{g}) / \text{Cl}^{\text{-}}(\text{aq})$	+1,36
$\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O(l)}$	+1,23
$\text{H}_2\text{O(l)} / \text{H}_2(\text{g})$	-0,83
$\text{Na}^+(\text{aq}) / \text{Na(s)}$	-2,71

Volume molaire du dichlore gazeux :

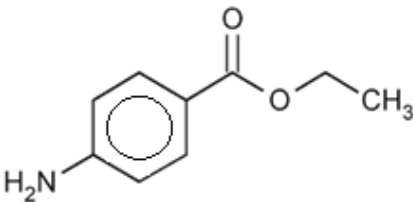
$V_m = 24,5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (L mol^{-1}) dans les conditions expérimentales.

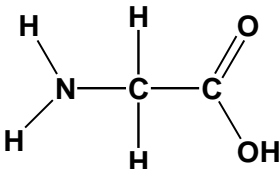
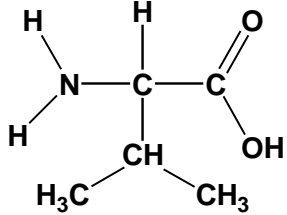
1 Faraday = $9,65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

Question A2		
	Page 3/3	Barème
<p>c) Un technicien de laboratoire a vérifié l'étiquette sur un flacon d'eau de Javel du commerce : 14 ° Chl (14 degrés chlorométriques). Le degré chlorométrique représente le volume (en dm³ ou L) de dichlore, Cl₂(g), libéré dans les conditions standard par la réaction de 1,00 dm³ (L) d'eau de Javel avec un acide, selon l'équation :</p> $\text{ClO}^-(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ <p>Il a utilisé la méthode suivante pour déterminer la concentration des ions hypochlorite, ClO⁻(aq), dans l'eau de Javel :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Il a dilué dix fois (dilution 1:10) la solution commerciale concentrée d'eau de Javel. • Il a pris un échantillon de 10,0 cm³ (mL) de la solution diluée d'eau de Javel et a ajouté un excès de solution acidifiée d'iodure de potassium, KI(aq). • Après agitation, il a dosé le diiode produit, I₂(aq), avec une solution de thiosulfate de sodium, Na₂S₂O₃(aq), à 1,00 x 10⁻¹ mol dm⁻³ (mol L⁻¹). Juste avant la fin du titrage, il a ajouté un peu d'empois d'amidon. <p>Le point d'équivalence a été atteint après avoir versé 10,6 cm³ (mL) de la solution de thiosulfate de sodium dans l'échantillon.</p> <p>i. En utilisant les couples appropriés donnés ci-dessous, écrire l'équation de la réaction entre les ions hypochlorite, ClO⁻(aq), et les ions iodure, I⁻(aq), en milieu acide. 2 points</p> <p>ii. En utilisant les couples appropriés donnés ci-dessous, écrire l'équation de la réaction entre les ions thiosulfate, S₂O₃²⁻(aq), et le diiode I₂(aq). 2 points</p> <p>iii. Décrire comment le point d'équivalence est repéré expérimentalement lors du titrage avec les ions thiosulfate, S₂O₃²⁻(aq). 1 point</p> <p>iv. Déterminer la concentration des ions hypochlorite, ClO⁻(aq), dans la solution diluée d'eau de Javel. 3 points</p> <p>v. En déduire le degré chlorométrique de la solution commerciale concentrée d'eau de Javel. 2 points</p> <p>On donne : Couples redox :</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin-left: 150px;"> $\begin{array}{l} \text{ClO}^-(\text{aq}) / \text{Cl}^-(\text{aq}) \\ \text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}^-(\text{aq}) \\ \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) \end{array}$ </div> <p>Volume molaire du dichlore gazeux : V_m = 22,4 dm³ mol⁻¹ (L mol⁻¹) dans les conditions standard.</p>		

BACCALAURÉAT EUROPÉEN 2016 : CHIMIE

Question B1		
	Page 1/2	Barème
<p>a) La composition en masse d'un alcool primaire X est la suivante :</p> <p style="text-align: center;">C : 59,9% ; H : 13,5% ; O : 26,6%</p> <p style="padding-left: 40px;">i. Confirmer à l'aide de calculs, à partir des pourcentages massiques, que la formule empirique du composé X est C_3H_8O.</p> <p>La masse molaire moléculaire de l'alcool X est de $60,1 \text{ g mol}^{-1}$.</p> <p style="padding-left: 40px;">ii. Déterminer la formule moléculaire de X.</p> <p style="padding-left: 40px;">iii. Donner la formule de structure et le nom systématique (UICPA) de l'alcool X.</p> <p>On donne : Masses molaires atomiques en g mol^{-1} : C : 12,0 ; H : 1,01 ; O : 16,0</p>		
<p>b) L'oxydation de l'alcool X à l'aide de quantités limitées de solution acidifiée de dichromate (VI) de potassium, $K_2Cr_2O_7(aq)$, produit un composé organique Y et des ions chrome (III), $Cr^{3+}(aq)$.</p> <p style="padding-left: 40px;">i. Donner les deux demi-équations et l'équation-bilan de la réaction entre l'alcool X et la solution acidifiée de dichromate (VI) de potassium.</p> <p style="padding-left: 40px;">ii. Donner le nom systématique (UICPA) du composé Y.</p> <p>L'oxydation du composé Y à l'aide de solution (liqueur) de Fehling produit un composé organique Z.</p> <p style="padding-left: 40px;">iii. Indiquer une observation que l'on peut faire, lorsque le composé Y réagit avec la solution (liqueur) de Fehling.</p> <p style="padding-left: 40px;">iv. Donner la formule de structure et le nom systématique (UICPA) de Z.</p>		

Question B1		
	Page 2/2	Barème
<p>c) On considère les composés suivants :</p> <p>A. Acide propanoïque</p> <p>B. Acide 2,2-diméthylpropanoïque</p> <p>C. Acide 2-fluoropropanoïque</p> <p>i. Donner les formules de structure des composés B et C.</p> <p>ii. Classer A, B et C par ordre croissant de la force de l'acide. Justifier la réponse en comparant leurs structures.</p>		
		2 points
		3 points
<p>d) La benzocaïne (4-aminobenzoate d'éthyle) est le principal principe actif dans plusieurs médicaments anesthésiques.</p> <div align="center">  <p>Benzocaïne</p> </div> <p>Au laboratoire, on synthétise la benzocaïne à partir de la réaction entre l'acide 4-aminobenzoïque et l'éthanol. On ajoute de l'acide sulfurique concentré, H₂SO₄(l), au mélange réactionnel.</p> <p>i. Donner l'équation-bilan de cette réaction en utilisant les formules de structure.</p> <p>ii. Indiquer le type de réaction qui a lieu.</p> <p>On fait réagir une masse de 2,60 g d'acide 4-aminobenzoïque avec 1,15 g d'éthanol. On obtient 1,81 g de benzocaïne.</p> <p>iii. Montrer, par le calcul, que le réactif limitant est l'acide 4-aminobenzoïque, c'est-à-dire que l'éthanol est en excès.</p> <p>iv. Calculer le rendement en pourcentage de cette synthèse.</p> <p>v. Expliquer le rôle de l'acide sulfurique concentré.</p> <p>On donne : Masses molaires moléculaires (en g mol⁻¹) : Acide 4-aminobenzoïque : 137 ; Ethanol : 46,0 ; Benzocaïne : 165</p>		
		2 points
		1 point
		2 points
		2 points
		1 point

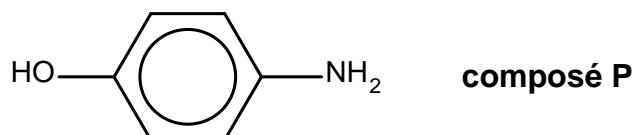
Question B2		
	Page 1/3	Barème
<p>a) Les amines ont un large éventail d'applications telles que la fabrication de polymères et de colorants. Elles présentent des propriétés basiques.</p> <p>i. Dessiner la formule de structure de l'éthylamine, C_2H_7N. 1 point</p> <p>ii. Expliquer pourquoi l'éthylamine peut se comporter comme une base. 1 point</p> <p>iii. Écrire l'équation de la réaction de l'éthylamine avec l'eau en utilisant les formules de structure. 2 points</p> <p>iv. Expliquer pourquoi l'éthylamine a une grande solubilité dans l'eau. 2 points</p> <p>L'aminobenzène (phénylamine), $C_6H_5NH_2$, est une amine aromatique ($pK_b = 9,37$), qui est nettement moins basique que l'éthylamine ($pK_b = 3,30$).</p> <p>v. Expliquer pourquoi l'aminobenzène a un pK_b relativement élevé et pourquoi l'éthylamine a un pK_b relativement faible. 2 points</p> <p>b) Les acides aminés sont les briques de construction des protéines. Il existe une vingtaine d'acides aminés naturels, parmi lesquels on trouve :</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center; margin: 20px 0;"> <div style="text-align: center;"> <p>glycine</p>  </div> <div style="text-align: center;">  <p>valine</p> </div> </div> <p>i. Expliquer, à partir de sa structure, pourquoi la valine peut présenter une activité optique. 2 points</p> <p>Le point isoélectrique de la glycine vaut 5,97 en solution aqueuse.</p> <p>ii. Dessiner la formule de structure de la forme prédominante de la glycine pour les valeurs suivantes de pH : 3 points</p> <p style="margin-left: 40px;">A. $pH = 2,00$; B. $pH = 5,97$, C. $pH = 12,00$</p> <p>iii. Expliquer pourquoi la glycine, placée dans un champ électrique uniforme, à un pH de 5,97, ne se déplacera ni vers l'anode ni vers la cathode. 1 point</p> <p>La glycine et la valine peuvent former des dimères de différentes structures.</p> <p>iv. Indiquer combien de dipeptides différents peuvent se former dans un mélange de glycine et de valine. 1 point</p> <p>v. Donner les formules de structure de deux de ces dipeptides. 2 points</p>		

Question B2

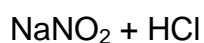
Page 2/3

Barème

- c) Le composé **P**, dont la structure est représentée ci-dessous, est la matière première utilisée pour la synthèse d'un autre composé organique **S**, également représenté ci-dessous.

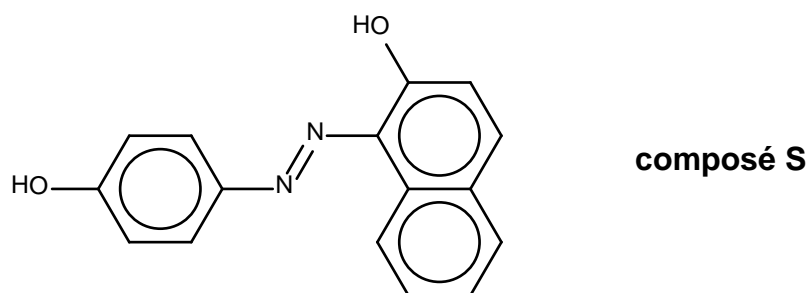


Première étape de la synthèse :



composé intermédiaire Q

Deuxième étape de la synthèse :



- i. Recopier la formule de structure du composé **P**. Entourer et nommer deux groupements fonctionnels.

2 points

Question B2		
		Page 3/3
		Barème
<p>ii. Identifier les composés Q et R parmi les trois molécules 1, 2 et 3 suivantes :</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p>1.</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>2.</p> </div> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 20px;"> <p>3.</p> </div> <p>Le produit final formé, S, est coloré.</p>		2 points
<p>iii. Expliquer cette propriété, en se référant à la structure chimique de S.</p>		3 points
<p>iv. Donner le nom de la famille chimique à laquelle appartient le composé S.</p>		1 point