

OS chimie — Examen écrit de maturité 2014

Outils et documents autorisés :

- recueil de tables et formulaire usuel (Tables de chimie, Lycée cantonal, Porrentruy, édition 2010): exclusivement celui fourni par l'école avec l'énoncé ; aucun document personnel n'est autorisé ; il est interdit d'annoter ce recueil, qui reste la propriété de l'école ;
- calculatrice non programmable, non graphique, sans liaison IR ou autre, non transmissible ;
- règle non annotée, matériel pour écrire et dessiner ;
- cas échéant, matériel fournis à la place de travail ou avec le dossier.
- les candidats n'échangent entre eux aucun objet.

Consignes :

- au début de l'examen, les candidats reçoivent un dossier contenant trois cahiers : 1 cahier de questions et 2 cahiers de réponse identiques, l'un pour le *propre*, l'autre pour le *brouillon*, imprimé sur papier coloré; les candidats reçoivent de plus un recueil de tables et, au besoin, du matériel supplémentaire.
- chaque cahier (questions, réponses *brouillon* et réponses *propre*) porte le nom du candidat, de même que toutes les éventuelles feuilles supplémentaires (à demander au surveillant).
- les candidats donnent leurs réponses définitives **exclusivement sur le cahier de réponses propre**; ne donner de réponses ni sur le cahier de questions ni sur le cahier de réponses *brouillon*.
- dans le cahier de réponses *propre*, les réponses sont données sur les pages prévues à cet effet; les réponses doivent être numérotées dans la marge ; utiliser exactement les mêmes numéros que ceux de l'énoncé ; les réponses sont séparées par un trait.
- écrire à l'encre; ne pas utiliser de couleur rouge ni de crayon à papier; en revanche, ne pas hésiter à utiliser d'autres couleurs (stylos ou crayons) dans les schémas et dessins, si cela contribue à leur lisibilité.
- justifier les réponses là où c'est spécifié, et motiver le choix des formules utilisées ; indiquer les raisonnements, donner des résolutions complètes et dans une présentation claire et soignée ; de même, les schémas et dessins doivent être soignés, l'écriture lisible, la rédaction claire, en français correct et sans abréviation.
- chaque question porte un numéro unique: assurez-vous que vous avez répondu à toutes les questions.
- à la fin de l'examen, les candidats rendent tout le matériel (3 cahiers, tables, matériel spécial) reçu en début d'examen.

Évaluation

Il y a 6 questions dans ce travail. Ce travail dure 4 heures. Il est possible de réaliser 49 points au maximum ; 44 points correspondent à la note 6.

Question 1 : Titrage acide-base (14 points)

Dosage d'ibuprofène.

L'ibuprofène est un anti-inflammatoire dont la formule est (voir **Figure 1**):

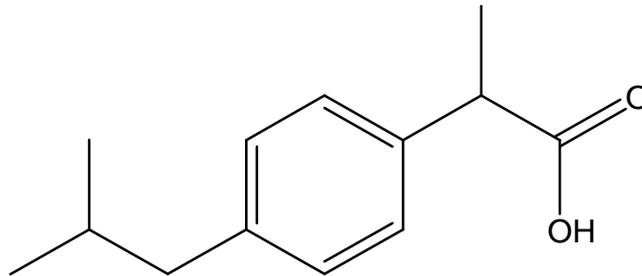


Figure 1 : structure de l'ibuprofène

Il est prescrit dans le traitement de courte durée de la fièvre et de la douleur. Cette espèce chimique est peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans l'éthanol. L'expérience décrite ci-après a pour objectif de vérifier la masse d'ibuprofène que contiennent des comprimés commerciaux.

Description de l'expérience :

Un comprimé est broyé, puis 30 mL d'éthanol sont ajoutés. La solution est filtrée pour séparer tous les composants non solubles provenant de l'élaboration du médicament. La présence d'éthanol ne fausse en rien les résultats du dosage. Le filtrat est transposé dans un ballon jaugé de 100 mL et le volume de la solution est amené à la jauge à l'aide d'eau désionisée. La solution limpide obtenue est utilisée en totalité pour le titrage. On titre cette solution d'ibuprofène avec une solution de NaOH $5.00 \cdot 10^{-2}$ mol/L et on suit le titrage à l'aide d'un pH-mètre. La courbe obtenue figure sur l'**annexe 1** (voir cahier de réponse).

Tous les traits de constructions nécessaires à la résolution des questions doivent figurer sur l'**annexe 1**.

- 1.1) Déduisez du graphe le pH de la solution au point d'équivalence.
- 1.2) Faites la liste des espèces chimiques présentes en solution au point d'équivalence. Justifiez brièvement.
- 1.3) Toujours à l'aide du graphique, déterminez le pKa de l'ibuprofène.
- 1.4) Déterminez la masse d'ibuprofène contenue dans un comprimé.
- 1.5) Calculez le pH après l'ajout de 6 mL de NaOH. (*Notez que vous pouvez vérifier votre réponse sur la courbe de titrage annexée.*)
- 1.6) Lors d'un deuxième essai, on répète le titrage sans avoir recours à un pH-mètre. Comment pourrions-nous réaliser ce titrage ? Justifiez complètement la réponse.
- 1.7) Lors d'un troisième essai, on répète le titrage en diluant le filtrat dans un ballon jaugé de 250 mL plutôt que de 100 mL. Quel est l'effet sur le pH au point d'équivalence (diminue, reste le même ou augmente) et sur le volume de NaOH nécessaire pour atteindre le point d'équivalence (diminue, reste le même ou augmente) ? Justifiez la réponse sans nécessairement recourir à des calculs numériques.

Question 2 : Stéréochimie (5 points)

Soit la molécule de 4-hydroxyproline (voir **Figure 2**):

C'est un acide aminé dérivé d'un autre acide aminé naturel: la proline. On trouve l'hydroxyproline dans les collagènes. L'hydroxyproline n'est pas intégrée directement dans les protéines par les ribosomes lors de la synthèse peptidique. L'hydroxyproline est obtenue par modification post-transcriptionnelle de la proline, grâce à une enzyme: la prolyl-hydroxylase. L'hydroxyproline permet d'établir des ponts covalents entre différentes chaînes peptidiques.

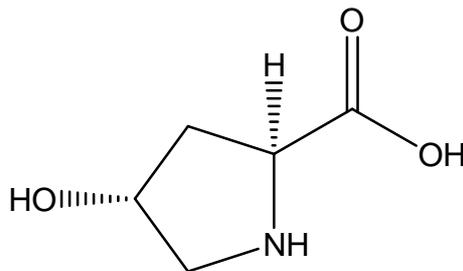


Figure 2 : structure de la 4-hydroxyproline.

- 2.1) Sur la représentation ci-dessus, identifiez tous les centres asymétriques de la molécule.
 - 2.2) Attribuez la configuration absolue de ces centres. Justifiez votre attribution. *Précision : ne pas examiner la stéréochimie de l'atome d'azote.*
 - 2.3) Dessinez un seul énantiomère de cette molécule (différent de la molécule proposée!).
 - 2.4) Dessinez un seul diastéréoisomère de cette molécule (différent de la molécule proposée!).
-

Question 3 : Cases quantiques (6 points)

Soit la molécule d'acide acrylique (voir **Figure 3**):

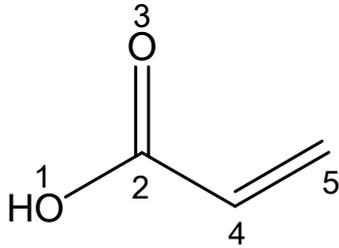


Figure 3 : structure de l'acide acrylique

Dessiner les cases quantiques de tous les atomes de l'acide acrylique. Indiquer le numéro de chaque atome et représenter ses cases quantiques dans une couleur particulière. Dessiner les liaisons entre tous les atomes de l'acide acrylique, en mettant en évidence les liaisons π (ρ) par une couleur différente.

Question 4 : Équilibres chimiques (9 points)

Dans un réacteur d'un volume de 3 L, on fait réagir de l'hydrogène (g) avec de l'azote (g) pour produire de l'ammoniac NH_3 (g). La constante d'équilibre de la réaction est donnée dans le **tableau 1** ci-dessous :

T [K]	K_c		T [K]	K_c
373	249,651		723	$4,609 \cdot 10^{-5}$
423	6,531		773	$1,478 \cdot 10^{-5}$
473	$3,489 \cdot 10^{-1}$		823	$5,371 \cdot 10^{-6}$
523	$3,146 \cdot 10^{-2}$		873	$2,169 \cdot 10^{-6}$
573	$4,143 \cdot 10^{-3}$		923	$9,654 \cdot 10^{-7}$
623	$7,375 \cdot 10^{-4}$		973	$4,646 \cdot 10^{-7}$
673	$1,674 \cdot 10^{-4}$		1023	$1,314 \cdot 10^{-7}$

Tableau 1 : Constante d'équilibre K_c de la réaction en fonction de la température [K]

- 4.1) Donnez l'expression de la constante d'équilibre.
- 4.2) Définissez l'unité de la constante d'équilibre pour cette réaction, quelle que soit la température. Justifiez.
- 4.3) A partir du **tableau 1** ci-dessus, déterminez si la réaction est exo- ou endothermique. Justifiez votre réponse.
- 4.4) Dans le réacteur, on introduit 40 g d'azote et 30 g d'hydrogène et on procède à la synthèse de l'ammoniac. Estimez à l'aide du tableau à quelle température le réacteur se trouve, sachant que le rendement de la réaction est de 63%. Documentez votre réponse par un calcul. Une réponse très précise n'est pas demandée.
- 4.5) Est-il possible d'augmenter le rendement du réacteur en faisant varier la pression ? Si oui, comment et pourquoi ? Justifiez.

Question 5 : Questions brèves avec justification (6 points)

Pour chacune des questions, dites si la proposition est vraie ou fausse et justifier brièvement votre réponse, en vous appuyant sur une définition, un schéma, un bref calcul ou une brève démonstration :

- 5.1) La configuration électronique suivante $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 4s^1$ représente l'état excité d'un atome.
 - 5.2) Suivant la valeur de la température de réaction, la constante d'équilibre K_c d'une réaction peut devenir négative.
 - 5.3) Une orbitale pleine d'un atome contient toujours 2 électrons de même spin.
 - 5.4) Lorsqu'une pile débite un courant électrique, les électrons produits à l'anode se dirigent vers la cathode en passant par le pont ionique.
-

Question 6 : Équilibres de précipitation (9 points)

Une solution aqueuse de 2 L contient des ions Ag^+ , des ions Cu^{2+} et des ions Europium Eu^{3+} aux concentrations suivantes:

$$[\text{Ag}^+] = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}; \quad [\text{Cu}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}; \quad [\text{Eu}^{3+}] = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}.$$

Les constantes de précipitation des hydroxydes métalliques de ces espèces sont les suivantes:

	K_s
AgOH	$1.52 \cdot 10^{-8} \text{ M}^2$
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$4.80 \cdot 10^{-20} \text{ M}^3$
$\text{Eu}(\text{OH})_3$	$9.38 \cdot 10^{-27} \text{ M}^4$

On désire séparer ces ions. À cet effet, on les précipite sélectivement avec de l'hydroxyde de sodium. On verse goutte à goutte une solution de NaOH $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ et on forme ainsi des hydroxydes métalliques. Du fait qu'on ajoute un faible volume de solution de NaOH , on peut considérer que le volume total de la solution après l'ajout de NaOH est constant et toujours égal à 2 L.

- 6.1) Pour chacun des sels, écrire l'expression mathématique de la constante de solubilité.
 - 6.2) Pour chacun des sels, écrire l'expression littérale de la solubilité à partir de l'expression mathématique ci-dessus.
 - 6.3) Calculer la solubilité maximale pour chacun des sels dans l'eau pure.
 - 6.4) Si on ajoute un volume de 1 mL de NaOH $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, quel sel précipitera en premier ?
 - 6.5) Quel volume minimum de NaOH $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ est nécessaire pour précipiter le sel qui précipitera en premier ?
-

Titration d'un monoacide par une base forte

