

Maturité gymnasiale

Session 2016

EXAMEN DE L'OPTION SPECIFIQUE CHIMIE

Outils et documents autorisés :

- recueil de tables et formulaire usuel (Tables de chimie, Lycée cantonal, Porrentruy, édition 2014) : 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 moyen de transmission; les smartphones utilisés comme calculatrice ne sont pas autorisés ;
- 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, l'un pour le propre, l'autre pour le brouillon, de couleur jaune; 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 **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 propres, les réponses sont données sur les pages prévues et dans les espaces prévus 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 ; l'utilisation de la couleur rouge et du crayon à papier sont prohibés ; 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 et en français correct.
- 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.

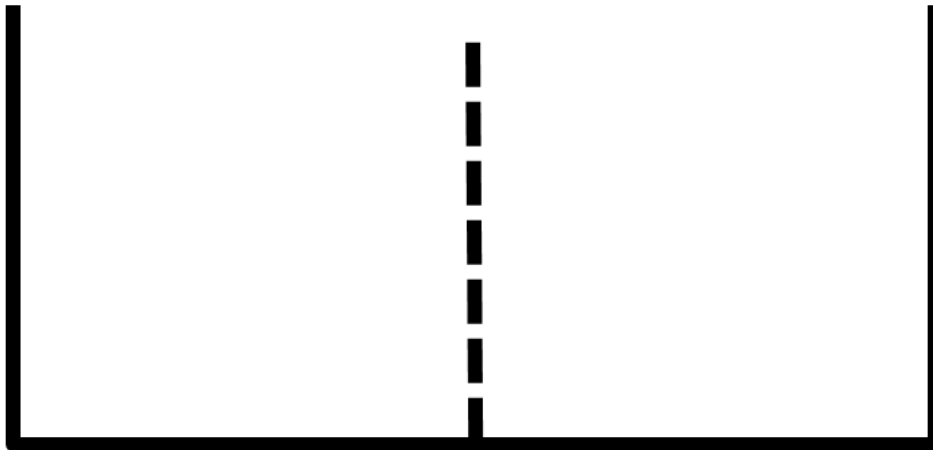
Évaluation :

Ce travail dure 4 heures. Il y a 5 questions dans ce travail. Il est possible de réaliser au maximum 30.5 points ; 28 points correspondent à la note 6 ; le barème est linéaire.

Question 1 : Électrochimie (9 points)

On a à disposition :

- une plaque de zinc ;
- une tige de graphite ;
- un grand récipient coupé en deux par une paroi poreuse ;
- une solution de permanganate de potassium 1M et HCl 0,01 M ;
- une solution de NaCl 1M.



On aimerait réaliser une pile.

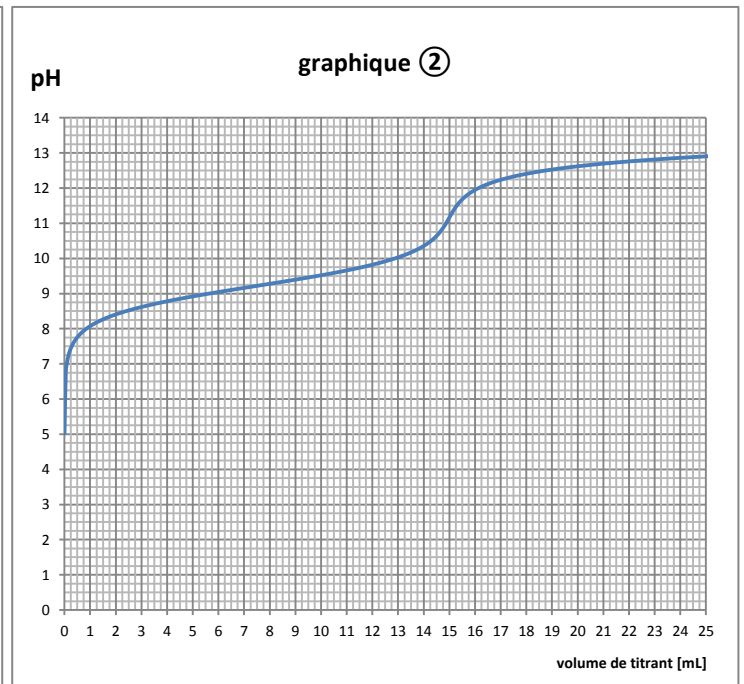
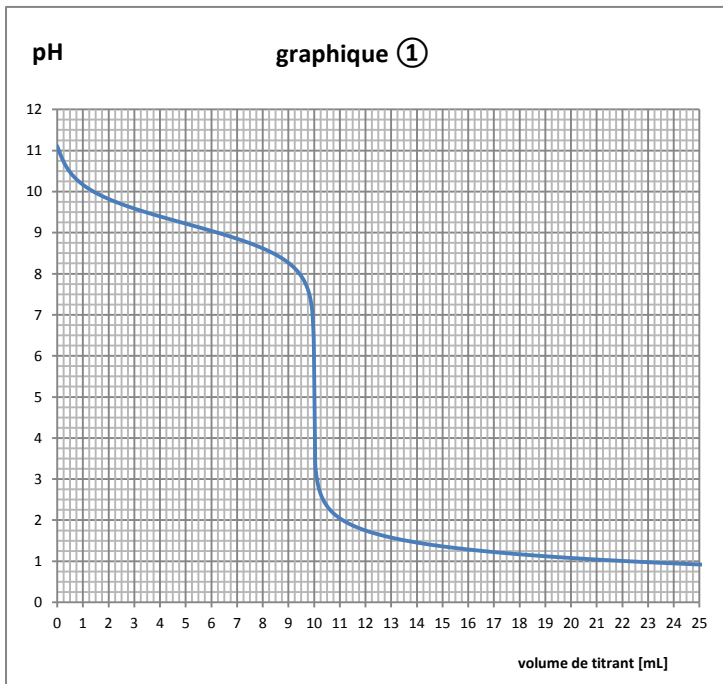
- 1.1) Donnez un extrait d'échelle OxRed contenant les couples participant à la pile.
- 1.2) Équilibrez les 2 demi-réactions, puis l'équation redox complète.
- 1.3) Complétez le schéma du cahier de réponses :
 - 1.3.1) Placez les électrodes
 - 1.3.2) Donnez le mécanisme complet et détaillé des réactions aux électrodes
 - 1.3.3) Identifiez l'anode et la cathode
 - 1.3.4) Indiquez les charges aux bornes de la pile
 - 1.3.5) Montrez le mouvement des électrons et des ions
- 1.4) Calculez la Force électromotrice de la pile (F_{em})

Après un certain temps d'utilisation, on constate une chute brutale de la tension aux bornes de la pile. La pile fonctionne toujours, mais elle indique une nouvelle F_{em} de 1,36 V.

- 1.5) Expliquez en détail la raison de cette baisse de tension.
- 1.6) Que faudrait-il faire pour retrouver la F_{em} de départ ? Pour cette question, on a à disposition : NaCl (s) ; H₂SO₄ (aq) ; NaOH (s) ; H₂ (g) ; Ethanol (C₂H₅OH) (l) ; H₂O (l)

Question 2 : Titrage acide-base (8,5 points)

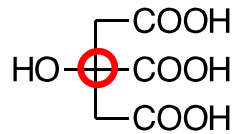
Soient deux échantillons ① et ② de volume $V = 100$ mL chacun, ainsi que les deux courbes de titrage correspondantes:



- 2.1) Quelle est l'espèce titrée sur le graphique ①? Quelle est l'espèce titrée sur le graphique ②? Donnez leur formule respective. Si une étude graphique devait être nécessaire, les traits de construction doivent apparaître.
- 2.2) Calculez les concentrations initiales pour chacune des espèces. Ne connaissant pas la concentration de la solution titrante, on ne peut pas utiliser le point d'équivalence, il faudra trouver un autre moyen.
- 2.3) Proposez une solution titrante adaptée pour chacune des espèces et indiquer leur concentration.
- 2.4) Si on avait utilisé une solution titrante plus concentrée, ou moins concentrée, quel aurait été l'effet sur la position du point d'équivalence sur le graphique ①? Aucun calcul n'est demandé.
- 2.5) Quelle relation y a-t-il entre les deux espèces titrées? Justifier.
- 2.6) Indiquez sur chaque graphique le domaine de définition de la zone tampon.

Question 3 : Stéréochimie et réaction acide-base (5 points)

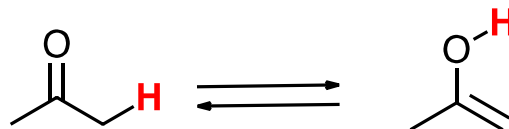
L'acide citrique est un tri-acide dont voici la structure :



- 3.1) Déterminez la coordinence de l'atome encerclé puis l'hybridation de ses orbitales et sa géométrie spatiale. Dessinez la molécule en trois dimensions.
- 3.2) Dessinez toutes les molécules que l'on pourrait obtenir après l'ajout d'une quantité chimique de NaOH trois fois plus faible que la quantité initiale d'acide citrique en solution aqueuse. Considérez que seuls les groupes acides carboxyliques (-COOH) de cette molécule sont donneurs de protons.
- 3.3) Parmi les molécules que vous avez trouvées en réponse à l'exercice 3.2, y a-t-il des molécules chirales ? Si oui, déterminez la configuration absolue des éventuels centres asymétriques.

Question 4 : Configuration électronique (3 points)

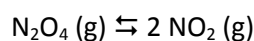
- 4.1) Construisez le modèle des cases quantiques pour les deux molécules impliquées dans l'équilibre ci-dessous. Dans votre construction, signalez la nature de toutes les liaisons à l'aide de la symbolique adaptée.



- 4.2) À l'aide de la formule de Lewis et de flèches mécanistiques, expliquez comment l'on peut passer d'une molécule à l'autre.

Question 5 : Équilibres chimiques (5 points)

Soit l'équilibre décrit par l'équation :



dont la constante d'équilibre K_c vaut $4.61 \cdot 10^{-3}$.

On introduit, dans un récipient fermé d'un volume de 3 L, une masse de 15.180 g de N_2O_4 gazeux et une masse de 7.590 g de NO_2 gazeux.

- 5.1) Prouvez et justifiez que le système n'est pas à l'équilibre.
- 5.2) Dans quel sens le système évolue-t-il pour atteindre l'équilibre? Justifiez.
- 5.3) Quelles seront les concentrations de N_2O_4 (g) et NO_2 (g) une fois l'équilibre atteint ?