

**Maturité gymnasiale**

**Session 2017**

## **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 en complément le recueil **Formulaire et tableaux périodiques** 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.

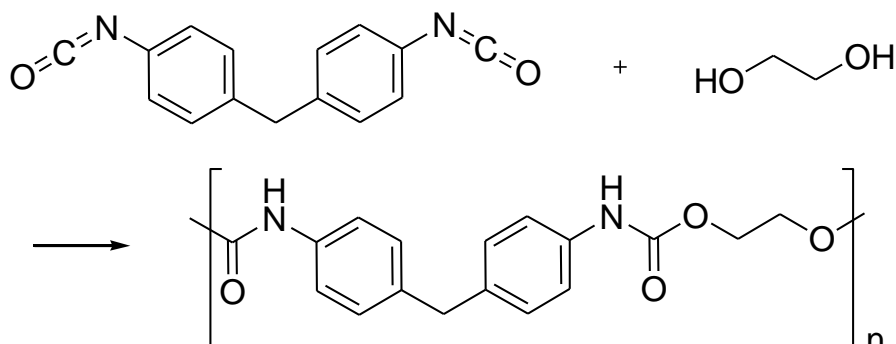
À la fin de l'examen, les candidats rendent tout le matériel (3 cahiers, tables, matériel spécial) reçu en début d'examen.

### **Évaluation :**

Ce travail dure 4 heures. Il y a 5 questions dans ce travail. Il est possible de réaliser au maximum 43 points ; 38 points correspondent à la note 6 ; le barème est linéaire.

### Question 1 : Isomérisie et interactions intermoléculaires (5 points)

Le polyuréthane est un polymère très largement utilisé dans différents secteurs tels que la construction, le design, l'art... L'équation suivante montre la réaction de polymérisation qui mène à la formation de longues chaînes.



1.1. Définissez la nature précise des interactions entre les chaînes de polymère.

Le nez des navettes spatiales est construit avec des céramiques (principalement des solides ioniques) et des solides covalents constitués uniquement de carbone afin de permettre à la navette de résister à de très hautes températures.

1.2. Expliquez pourquoi le polyuréthane ne conviendrait pas pour recouvrir le nez des navettes spatiales.

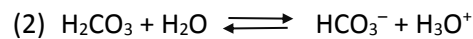
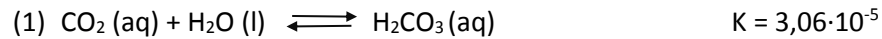
1.3. En échangeant un atome d'hydrogène d'un des réactifs de l'équation ci-dessus par un atome de brome, on obtient une molécule chirale. Dessinez la formule spatiale (3D) des deux énantiomères qui peuvent être obtenus.

1.4. L'échange d'un atome d'hydrogène par un atome de brome, discuté à la *question 1.3.*, influence-t-il l'intensité des interactions intermoléculaires entre les chaînes de polymères, après la polymérisation ?

## Question 2 : Tampon Acide Base (9 points)

Le pH du sang est un paramètre très important qui varie très peu, principalement grâce à un équilibre entre les ions hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$  et l'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (*réaction 2*). L'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$  est créé par l'hydratation du  $\text{CO}_2$  dissous dans le sang ( $\text{CO}_2(\text{aq})$ ) (*réaction 1*).

Il existe donc 2 équilibres interdépendants :



Lorsque l'on mesure les paramètres du sang, on s'intéresse au pH artériel qui est de 7,40 ; à la concentration des ions hydrogénocarbonate (22 mM) et à la concentration du  $\text{CO}_2$  aqueux.

- 2.1. Calculez la concentration en [M] de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  dans le sang artériel.
- 2.2. Calculez la concentration en [M] du  $\text{CO}_2$  aqueux dans le sang artériel.

*NB : On considère la concentration d'eau comme constante et égale à 55,5 M*

- 2.3. En sachant que la concentration en  $\text{HCO}_3^-$  est maintenue constante par de nombreux processus métaboliques, calculez la concentration en [M] du  $\text{CO}_2$  dans le sang veineux, sachant qu'il a une différence de pH de 0,03 avec le sang artériel.
- 2.4. Définissez le domaine tampon du sang humain relatif à la *réaction 2*.
- 2.5. On prélève 100 mL de sang artériel (que l'on traite pour qu'il ne coagule pas).
  - 2.5.1. Calculez combien de HCl 1 M il faut ajouter pour atteindre la limite du domaine tampon.
  - 2.5.2. Suite à l'ajout de HCl, on constate l'apparition de bulles. Expliquez le processus.

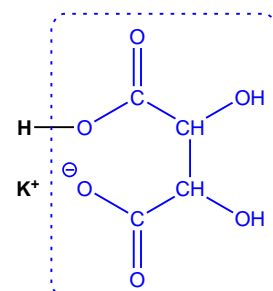
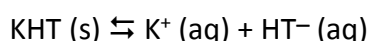
### Question 3 : Détermination expérimentale du $K_s$ de l'hydrogéntartrate de potassium (10 points)

**Note:** dans le protocole ci-dessous, toutes les opérations décrites sont réellement effectuées; il n'y a pas d'opérations cachées ou à découvrir.

#### But

L'hydrogéntartrate de potassium, de formule  $\text{KH}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$ , est un des rares sels de potassium peu soluble. Pour simplifier l'écriture de ce sel, on l'abrégera par KHT, où **T** représente l'ensemble des atomes de la partie entourée en bleu et de la parenthèse. (voir représentation ci-contre)

Le KHT se dissocie dans l'eau pure selon l'équation:



La partie entourée en bleu est abrégée T

Le but de cette expérience est de mesurer le  $K_s$  de cette réaction, en dosant l'ion hydrogéntartrate  $\text{HT}^-$  dans une solution aqueuse saturée d'hydrogéntartrate de potassium.

**Aide au raisonnement :** La concentration de  $\text{HT}^-$  est déterminée en mesurant la quantité chimique de  $\text{HT}^-$  dans un volume défini de solution saturée d'hydrogéntartrate de potassium. Il est possible de mesurer la concentration de l'anion  $\text{HT}^-$ , du fait que c'est un acide faible qui peut être titré par une base forte.

#### Matériel et Méthode

##### Liste de matériel

- solution aqueuse saturée d'hydrogéntartrate de potassium en poudre (2 g dans 250 mL)
- 2 ballons jaugés de 50 mL
- 2 erlenmeyers de 100 mL
- pissette d'eau distillée
- phénolphaléine (indicateur pH)
- burette de 50 mL, agitateur magnétique, barreau aimanté, fond blanc
- solution aqueuse de NaOH 0.100 mol/L



Masse moléculaire de l'hydrogéntartrate de potassium: 188.13 g/mol

Toute l'expérience se déroule à la température de 25°C.

#### étape 1: préparation de la solution saturée de KHT

1] Avant l'expérience, on a préparé une solution saturée de KHT en introduisant 2 g de KHT dans un ballon jaugé de 250 mL et en ajoutant l'eau nécessaire pour obtenir 250 mL de solution aqueuse saturée en KHT. Durant la préparation, on a laissé reposer la solution sous agitation pendant une nuit pour être certain que la solution



de KHT est bien saturée. On observe un dépôt de KHT solide dans le ballon jaugé de 250 mL, preuve que la solution est saturée.

Pour le calcul on considère le volume de ce dépôt comme négligeable.

2] Sans troubler le dépôt, on prélève, à l'aide d'un ballon jaugé rempli jusqu'à la jauge, 50 mL de cette solution saturée que l'on verse dans un erlenmeyer de 100 mL. Pour ne rien perdre de cette solution saturée, on rince le ballon jaugé d'un jet de pissette d'eau désionisée qu'on verse directement dans l'erlenmeyer.



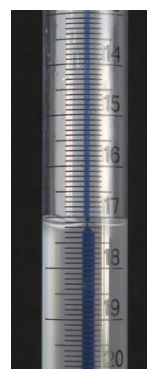
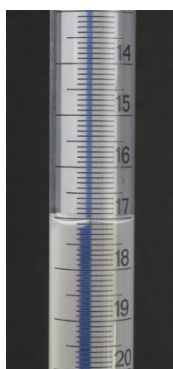
### étape 2: titrage de $\text{HT}^-$ dans la solution saturée de KHT

3] On ajoute 5 gouttes de phénolphtaléine comme indicateur de pH dans l'erlenmeyer.

4] Parallèlement on a préparé une burette de 50 mL remplie d'une solution de NaOH de concentration 0,100 mol/L connue avec précision (solution Titrisol®).

5] La lecture initiale sur la burette est de 0 mL.

6] On titre jusqu'au point de virage de la couleur de l'indicateur. Plusieurs ajouts de NaOH sont effectués pour s'assurer que le virage a bien eu lieu.



9] On a ainsi terminé l'expérience: on nettoie et range le matériel.

### **Calculs et Questions**

- 3.1. Effectuez la lecture finale sur la burette. Aidez-vous des photos qui montrent les différents ajouts de NaOH aux alentours du point de virage (référez-vous aux photos ci-dessous qui montrent le niveau de NaOH dans la burette et la couleur simultanée de l'indicateur dans le bécher). Inscrivez cette valeur dans le tableau de résultats du cahier de réponses.
- 3.2. Écrivez l'équation de la réaction effectuée lors du titrage.
- 3.3. À partir du volume de  $\text{OH}^-$  utilisé, calculez la concentration de l'ion  $\text{HT}^-$  dans la solution saturée de KHT.
- 3.4. Écrire les relations existant entre la concentration de  $\text{HT}^-$ , la solubilité  $S$  de  $\text{HT}^-$  et le  $K_s$ .
- 3.5. Calculez la constante de solubilité  $K_s$  pour KHT. Effectuez un calcul littéral puis un calcul numérique.

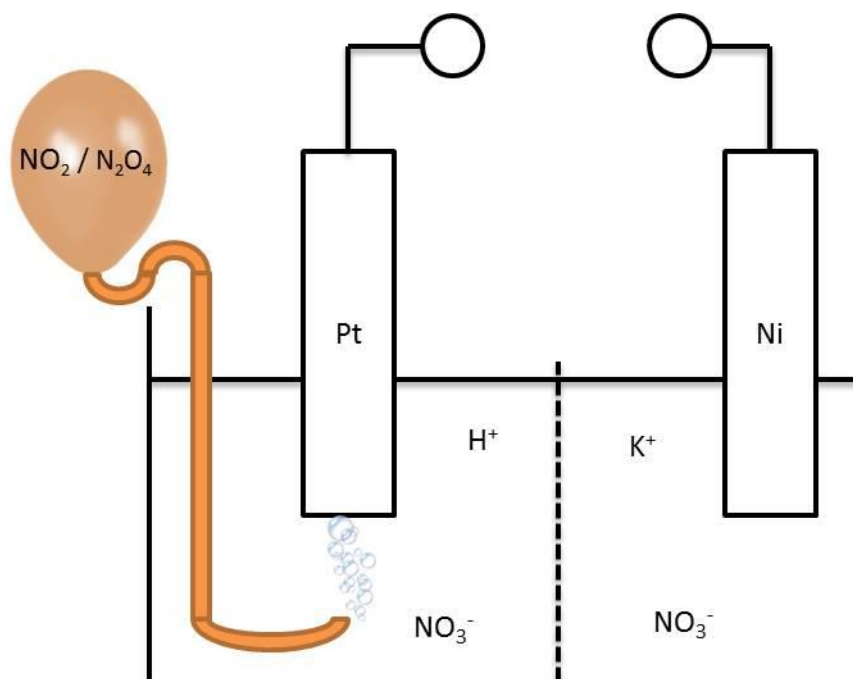
### **Questions complémentaires**

- 3.6. Lors du rinçage du ballon jaugé, on a ajouté un très petit volume d'eau désionisée dans l'erlenmeyer (voir opération 2]). Cet ajout a-t-il un impact sur la qualité de la mesure du  $K_s$ ? Justifiez brièvement, sans calculs.
- 3.7. Lors de l'opération 1], on a dissous la quantité maximale de KHT qu'on pouvait dissoudre. Connaissant le  $K_s$ , quelle masse maximale de KHT est-elle réellement dissoute dans la solution saturée de 250 mL?

Dans un essai ultérieur, lors du prélèvement de l'opération 2] (prélèvement de 50 mL avec un ballon jaugé), un expérimentateur malhabile verse exactement 50 mL de solution saturée dans le ballon jaugé mais il a troublé le dépôt de KHT ; en conséquence, la solution contenue dans le ballon jaugé contient un peu de dépôt de KHT.

- 3.8. Dans ce cas le volume de NaOH consommé lors du titrage sera-t-il plus petit, égal ou plus grand que le volume moyen utilisé par le premier expérimentateur ? Expliquez, en basant votre raisonnement sur le principe de l'équilibre chimique, comment le volume de NaOH mesuré est influencé.

#### Question 4: Équilibres chimiques et électrochimie (10 points)



Soit une pile alimentée par une arrivée de gaz reliée à un ballon de baudruche. L'arrivée de gaz peut être régulée par un robinet. Dans le ballon, un mélange de  $\text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4$  en équilibre selon l'équation suivante:

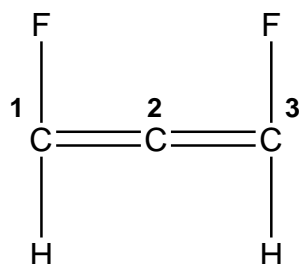


Au début de l'expérience, 0,2 mol de  $\text{N}_2\text{O}_4$  pur sont ajoutées dans le ballon. Pour que la pile fonctionne, il faut impérativement que la concentration de  $\text{NO}_2$  dans le ballon soit au moins de 1,0 mol/L de gaz.

- 4.1. Calculez le volume du gaz à l'intérieur du ballon, avant ouverture du robinet, au moment où les conditions pour que la pile fonctionne sont réunies.
- 4.2. Indiquez les couples participants à la pile sur un extrait d'échelle OxRed bien choisi.
- 4.3. Calculez la tension maximum de la pile ( $Fem$ ).
- 4.4. Équilibrez les 2 demi-réactions, puis l'équation redox complète.
- 4.5. Donnez le mécanisme complet et détaillé des réactions aux électrodes.
- 4.6. Identifiez l'anode et la cathode puis indiquez les charges aux bornes de la pile.
- 4.7. Montrez le mouvement des électrons et des ions.

### Question 5 : Structure moléculaire et chiralité (9 points)

La molécule de 1,3-difluoropropa-1,2-diène présente la structure développée plane suivante:



Les atomes de carbone ont reçu un indice 1, 2, 3 pour les distinguer facilement.

- 5.1. Dessinez la structure des cases quantiques hybridées de tous les atomes de cette molécule. Seule la couche de valence est demandée. Vous pouvez dessiner les cases quantiques non hybridées, mais elles ne sont pas demandées.
- 5.2. Mettez en évidence, à l'aide de couleurs différentes les liaisons sigma ( $\sigma$ ) et pi ( $\pi$ ).
- 5.3. Représentez les orbitales atomiques des différents atomes de cette molécule. Pour chacun des deux atomes de fluor, dessinez seulement l'orbitale impliquée dans la liaison. Montrez les liaisons sigma par un recouvrement d'orbitales atomiques et les liaisons pi par un trait reliant les orbitales concernées ainsi qu'un dessin du/des plans pi.

**Consignes de dessin** : Respectez la géométrie des orbitales. Différenciez par des couleurs différentes (ou des hachures) les orbitales hybridées de celles restées non hybridées. Précisez les codes de couleurs utilisés.

- 5.4. Dessinez une représentation en perspective 3D de cette molécule. Mettez en évidence le/les plans pi au besoin.
- 5.5. Cette molécule est-elle chirale ? Justifiez votre réponse sur la base de la définition de la chiralité.
- 5.6. Peut-on dessiner un énantiomère de cette molécule ? Si la réponse est positive, dessinez un énantiomère. Si la réponse est négative, justifiez !
- 5.7. Peut-on dessiner un diastéréoisomère de cette molécule ? Si la réponse est positive, dessinez un diastéréoisomère (=diastéréomère).