

Maturité gymnasiale

Session 2018

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, équerre, compas non annotés, 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 rose ; les candidats reçoivent de plus 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.

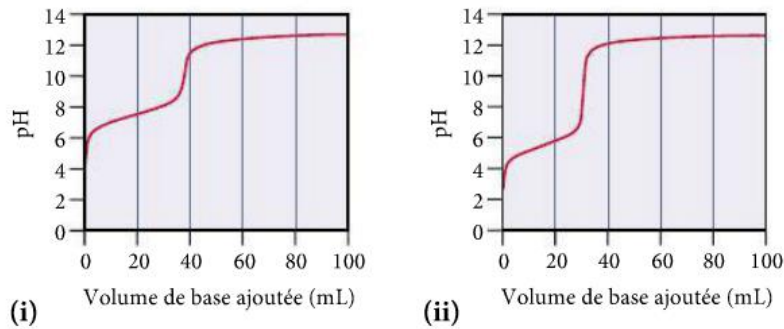
Évaluation :

Ce travail dure 4 heures. Il y a 4 questions dans ce travail. Il est possible de réaliser au maximum 39 points ; 35 points correspondent à la note 6 ; le barème est linéaire.

Question 1 : Divers chapitres (9 points)

- 1.1) Quel agent oxydant permet de réaliser une pile en utilisant une solution contenant Br^- , mais pas une solution de Cl^- ? Justifiez votre réponse.
- a) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (dans l'acide)
 - b) KMnO_4 (dans l'acide)
 - c) HNO_3
- 1.2) Parmi les énoncés ci-dessous, choisissez celui qui illustre le mieux l'idée fondamentale de la théorie de répulsion des paires d'électrons de valences (VSEPR ou RPEV). Expliquez ce qui est incorrect dans chacun des autres énoncés.
- a) L'angle entre deux ou plusieurs liaisons est déterminé surtout par les répulsions entre les électrons des liaisons et les autres électrons (doublet libre) sur l'atome central d'une molécule. Chacun de ces groupes d'électrons (électrons liants ou électrons de doublets libres) abaisse son énergie potentielle en s'éloignant le plus possible des autres groupes d'électrons, déterminant ainsi la géométrie de la molécule.
 - b) L'angle entre deux ou plusieurs liaisons est déterminé surtout par les répulsions entre les électrons des liaisons. Chacun de ces électrons liants abaisse son énergie potentielle en s'éloignant le plus possible des autres groupes d'électrons, déterminant ainsi la géométrie de la molécule.
 - c) La géométrie d'une molécule est déterminée par les formes des orbitales qui se recouvrent de manière à établir les liaisons chimiques. Par conséquent, pour déterminer la géométrie d'une molécule, il faut commencer par connaître les formes des orbitales qui interviennent dans les liaisons.
- 1.3) La solubilité du tétrachlorométhane (CCl_4) dans l'eau à 25 °C est de 1,2 g/L. La solubilité du trichlorométhane (CHCl_3) à la même température est de 10,1 g/L. Pourquoi le trichlorométhane est-il presque 10 fois plus soluble dans l'eau que le tétrachlorométhane ?
- 1.4) Soit la réaction simple, à une étape $\text{A}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{B}(\text{g})$. Comme il y a seulement une étape, la réaction produisant B se fait à une vitesse $k_1 \cdot [\text{A}]$ et la réaction inverse, à une vitesse $k_{-1} \cdot [\text{B}]$. Quel serait l'effet d'une augmentation de la concentration de A sur la vitesse de la réaction directe ? En quoi est-ce une explication du raisonnement sous-jacent au principe de Le Chatelier ?

1.5) Les graphiques (i) et (ii) représentent les courbes de titrage de deux acides faibles par une solution de NaOH 0,100 mol/L.



a) De ces deux solutions d'acide, laquelle est la plus concentrée ?

b) Lequel des deux acides a le plus grand K_a ?

Justifiez vos réponses.

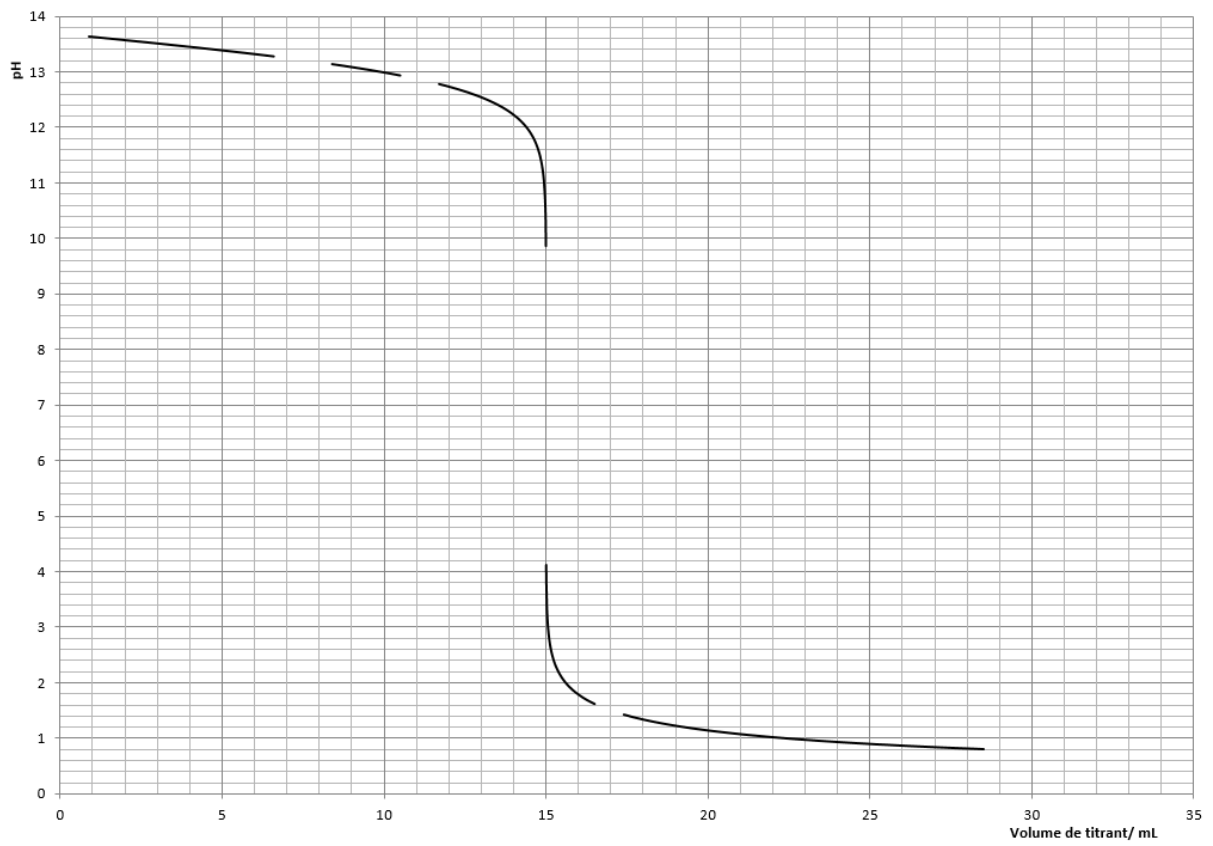
Question 2 : Équilibres acides-bases (8 points)

Un très mauvais expérimentateur entreprend un titrage de divers acides et bases.

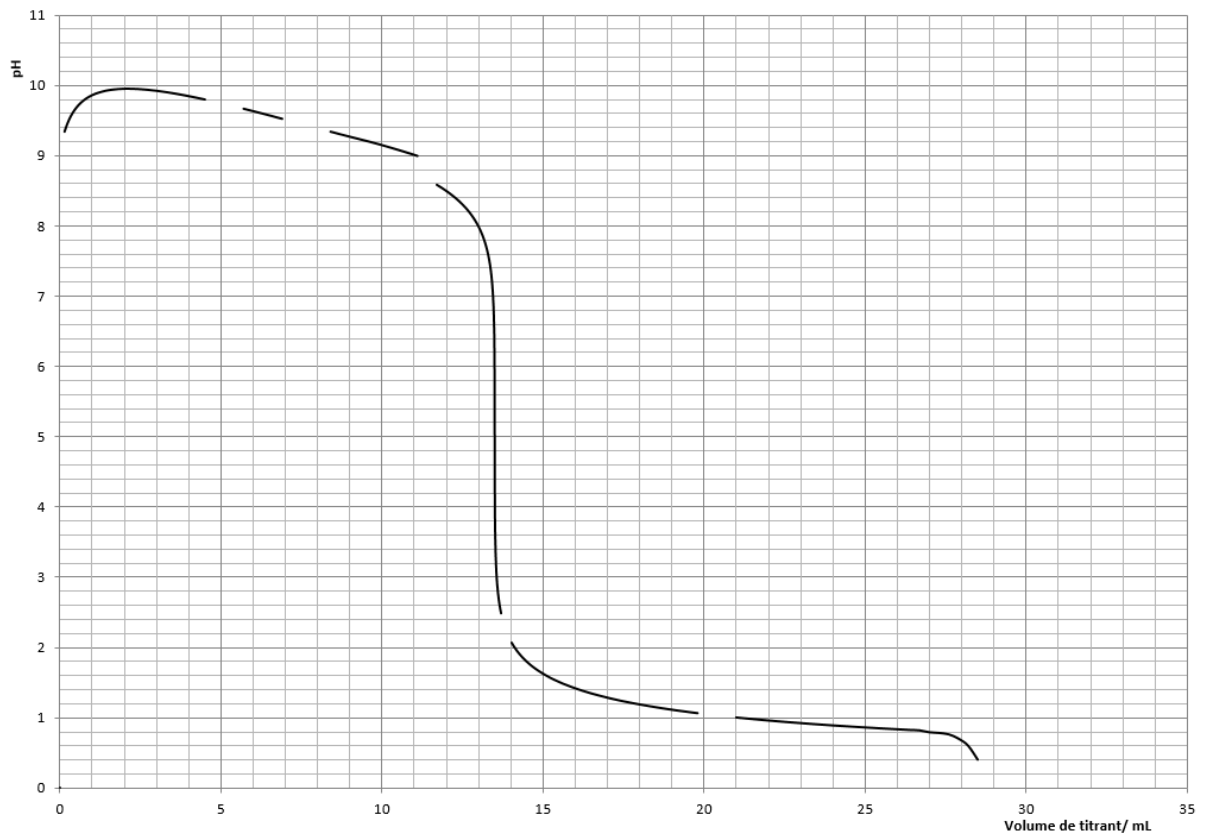
Comme solution titrante, il utilise une **solution d'hydroxyde de sodium 0.5 mol/L pour titrer les acides** ou une **solution d'acide chlorhydrique 0.5 mol/L pour titrer les bases**. Le volume de chaque solution titrée est de **15 mL**.

L'expérimentateur étant inexpérimenté, pas très honnête, maladroit et très mal organisé, il note ses résultats sur divers bouts de papier puis renverse son café sur ses feuilles. Il essaie de reconstituer, ses résultats (addition de données manquantes, remplacements de données, inversion de données, etc...) et présente les courbes ci-dessous. Certaines valeurs manquent cependant.

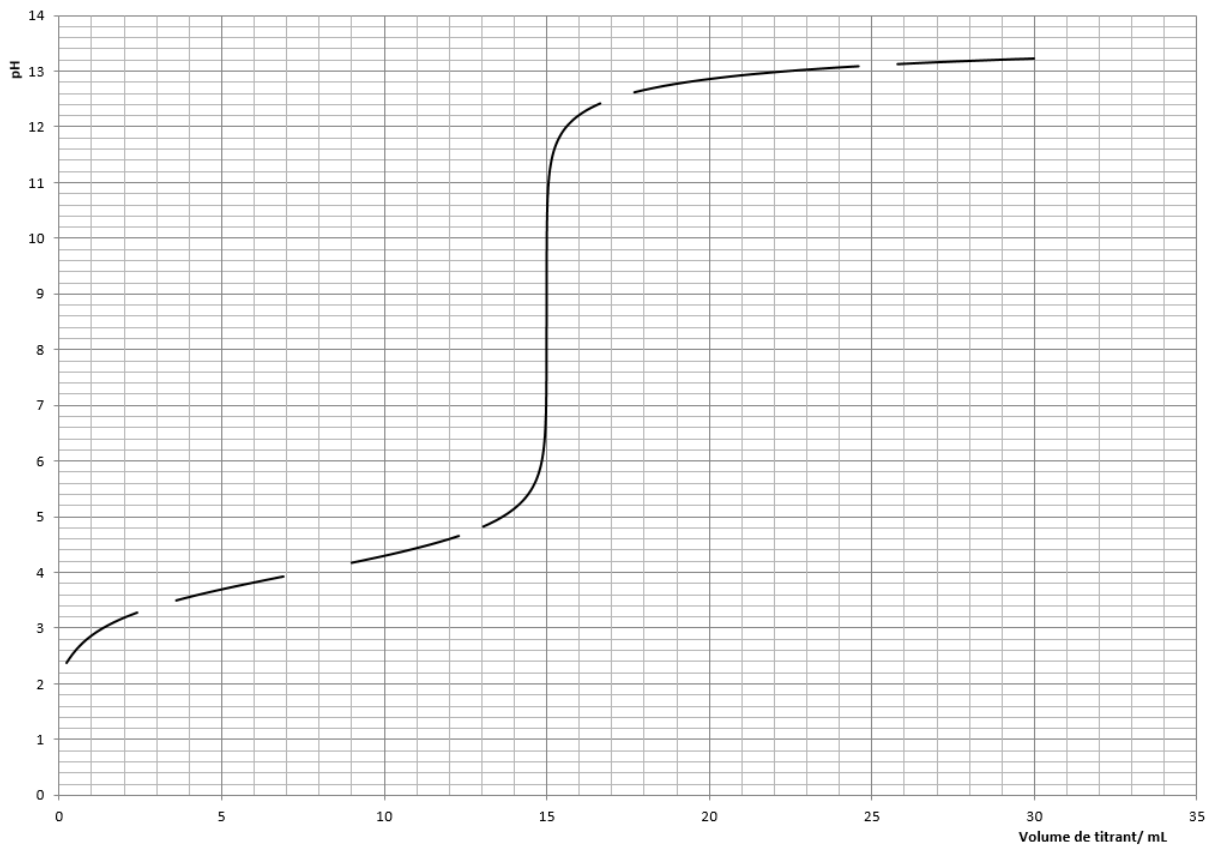
Espèce N° 1



Espèce N°2



Espèce N°3



Aidez cet expérimentateur à compléter ses données, lorsque c'est possible ! Lorsque ce n'est pas possible ou qu'une courbe entière est incohérente, n'effectuez aucun calcul mais justifiez pourquoi ce n'est pas possible.

Pour chacune des questions suivantes, vous avez à choisir entre la possibilité OUI ou la possibilité NON. Aucune réponse ne fait appel aux deux possibilités. Lorsqu'une réponse identique revient plusieurs fois, vous pouvez répondre par « idem ».

Les éventuelles constructions géométriques sont à réaliser sur les courbes dans le cahier de réponse.

2.1) Répondez aux questions concernant l'espèce N°1 :

- 2.1.1) Est-il possible de déterminer le pK_a de cette espèce chimique ?
Si OUI, déterminez la valeur du pK_a .
Si NON, justifiez brièvement pourquoi ce n'est pas possible.
- 2.1.2) Est-il possible de déterminer le pH à l'équivalence de la solution ?
Si OUI, déterminez la valeur du pH à l'équivalence.
Si NON, justifiez brièvement pourquoi ce n'est pas possible.
- 2.1.3) Est-il possible de calculer le pH de la solution après qu'on a ajouté 11.1 mL de solution titrante ?
Si OUI, calculez la valeur du pH.
Si NON, justifiez brièvement pourquoi ce n'est pas possible.
- 2.1.4) Est-il possible d'utiliser l'indicateur Nitramine pour titrer cette espèce ?
Si OUI, justifiez brièvement pourquoi c'est possible.
Si NON, justifiez brièvement pourquoi ce n'est pas possible.

2.2) Répondez aux questions concernant l'espèce N°2 :

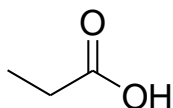
- 2.2.1) Est-il possible de déterminer le pK_a de cette espèce chimique ?
Si OUI, déterminez la valeur du pK_a .
Si NON, justifiez brièvement pourquoi ce n'est pas possible.
- 2.2.2) Est-il possible de calculer la concentration initiale de cette espèce chimique ?
Si OUI, calculez la valeur de la concentration initiale.
Si NON, justifiez brièvement pourquoi ce n'est pas possible.
- 2.2.3) Est-il possible de calculer le pH de la solution après qu'on a ajouté 12.3 mL de solution titrante ?
Si OUI, calculez la valeur du pH.
Si NON, justifiez brièvement pourquoi ce n'est pas possible.

2.3) Répondez aux questions concernant l'espèce N°3 :

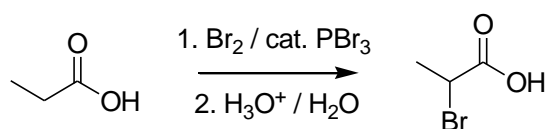
- 2.3.1) Est-il possible de déterminez le pK_a de cette espèce chimique ?
Si OUI, déterminez la valeur du pK_a .
Si NON, justifiez brièvement pourquoi ce n'est pas possible.
- 2.3.2) Est-il possible de calculer la concentration initiale de cette espèce chimique ?
Si OUI, calculez la valeur de la concentration initiale.
Si NON, justifiez brièvement pourquoi ce n'est pas possible.
- 2.3.3) Est-il possible de calculer le pH de la solution après qu'on a ajouté 3.1 mL de solution titrante ?
Si OUI, calculez la valeur du pH.
Si NON, justifiez brièvement pourquoi ce n'est pas possible.

Question 3 : Modèles atomiques, géométrie moléculaire et isométrie (9 points)

L'acide propionique (ci-dessous) est une molécule produite par la dégradation des sucres, on peut aussi en trouver dans la sueur. Les odeurs corporelles sont dues en partie à cette molécule ainsi qu'à d'autres. L'acide propionique est un agent conservateur connu sous l'appellation E280 qui est aussi considéré comme le plus petit des acides gras.



La réaction ci-dessous, appelée halogénéation de Hell-Volhard-Zelinsky, consiste à ajouter un halogène sur l'atome voisin du groupe carboxylique -COOH .



- 3.1) Établissez un modèle à cases quantiques avec hybridation de l'acide propionique (précisez l'hybridation de chaque atome et la nature de chaque liaison).
- 3.2) Dessinez la molécule d'acide propionique en perspective soignée (indiquez les paires libres et les plans π s'il y en a).
- 3.3) Combien de molécules différentes la réaction d'halogénéation ci-dessus génère-t-elle ? Dessinez-les et expliquez en quoi elles sont différentes.
- 3.4) Lors de l'ébullition de l'acide propionique à 141°C , les molécules se regroupent par deux (formation d'un dimère). Dessinez proprement ce groupe de deux molécules en perspective (= configuration 3D) sans développer les CH_2 et CH_3 . Identifiez l'interaction intermoléculaire responsable de ce phénomène.

Question 4 : Équilibres (13 points)

Soient trois solutions différentes :

a) eau pure

b) Evian® (étiquette ci-dessous)

c) Solution 1 M NH₃ (aq)

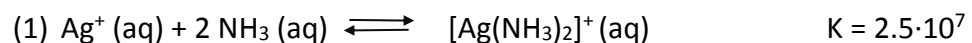
		evian® (mg/L)
Sodium	Na ⁺	6.5
Potassium	K ⁺	1
Calcium	Ca ²⁺	80
Magnésium	Mg ²⁺	26
Chlorures	Cl ⁻	6.8
Nirales	NO ₃ ⁻	3.7
Bicarbonates	HCO ₃ ⁻	360
Sulfates	SO ₄ ²⁻	12.6
pH	pH	7.2
Silices	SiO ₂	15
Fluorures		

On procède à plusieurs essais de dissolution du chlorure d'argent AgCl dans ces trois solutions.

- 4.1) Donnez l'expression générale du K_s du chlorure argent.
- 4.2) On place 2 mg de AgCl dans 1.5 L d'eau pure. La dissolution est-elle totale ? Montrez-le par le calcul.
- 4.3) On place 2 mg de AgCl dans 1.5 L d'Evian®. On constate que le sel ne se dissout pas complètement.

Attention : notez que l'étiquette d'Evian® donne des valeurs en [mg/L]

- 4.3.1) Montrez par le calcul que tout le sel n'est pas dissous.
- 4.3.2) Combien de AgCl (s) en [mol] reste-t-il au fond du récipient ?
- 4.3.3) On ajoute de l'eau pure jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de précipité. Calculez le volume total de la solution.
- 4.4) On place maintenant 100 fois plus d'AgCl (soit 200 mg) dans 1.5 L de solution 1 M NH₃ (aq) et on constate avec surprise que tout se dissout facilement. Pour comprendre ce phénomène, il faut savoir que les ions Ag⁺ réagissent avec les molécules de NH₃ pour former un ion complexe très soluble : [Ag(NH₃)₂]⁺ selon la réaction suivante :



N.B : Pour cet exercice, on néglige la réaction acide-base de NH₃ avec H₂O.

N.B' : On considère que la concentration de NH₃ reste constante et égale à 1 M.

- 4.4.1) Donnez l'expression de la constante d'équilibre K (= K_c) de la réaction (1).
- 4.4.2) Déterminez la concentration de [Ag⁺] dans la solution.

N.B : Posez l'équation, sa résolution n'est pas exigée, mais permet l'obtention d'un bonus.