

BACCALAURÉAT TECHNOLOGIQUE -- SESSION 2007

SÉRIE SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LABORATOIRE

SPÉCIALITÉ : CHIMIE DE LABORATOIRE ET DE PROCÉDÉS INDUSTRIELS

Épreuve : PHYSIQUE - CHIMIE

CHIMIE

Durée 3 h

Coefficient 4

Calculatrice autorisée.

Une feuille de papier millimétré est fournie ; la feuille page 3/5 est à rendre avec la copie.

ÉTUDE D'UNE PILE

Données

Masses molaires : - chlorure de nickel hexahydraté : $237,71 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- sulfate de cuivre pentahydraté : $249,68 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Potentiels standard, à 25°C :

• Cu^{2+}/Cu $E_1^\circ = +0,34 \text{ V}$

• Ni^{2+}/Ni $E_2^\circ = -0,25 \text{ V}$

$\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \times \lg(x)$, en V, à 25°C

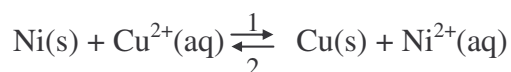
1. On réalise une pile en associant les deux demi-piles suivantes :

- demi-pile n° 1 : électrode de cuivre plongeant dans une solution obtenue en dissolvant 5,00 g de sulfate de cuivre pentahydraté dans 200 mL d'eau distillée.
- demi-pile n° 2 : électrode de nickel plongeant dans une solution obtenue en dissolvant 4,76 g de chlorure de nickel hexahydraté dans 200 mL d'eau distillée.

1.1. Calculer le potentiel de la demi-pile n° 1, puis celui de la demi-pile n° 2.

1.2. Faire le schéma de la pile en indiquant les polarités des électrodes et le sens du courant dans le circuit extérieur lorsque la pile débite.

2. On considère l'équation



2.1. Écrire l'expression du quotient de réaction associé à cette équation, Q_r , et calculer sa valeur initiale dans le cas de la pile précédente (avant que les deux demi-piles soient reliées).

2.2. Vérifier que la valeur de la constante d'équilibre K associée à l'équation ci-dessus est égale à environ 5×10^{19} .

2.3. Justifier alors que la réaction s'effectue dans le sens (1) lorsque la pile débite.

3. On ajoute une solution concentrée d'ammoniac dans la solution de la demi-pile n° 1 : il se forme un amminecomplexe très stable. Indiquer, en justifiant de façon qualitative, dans quel sens évolue la force électromotrice de la pile.

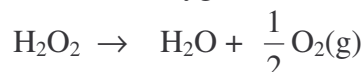
ÉTUDE CINÉTIQUE D'UNE RÉACTION

Données (à 25 °C)

Potentiels standard:



1. On étudie la réaction de dismutation de l'eau oxygénée, à 25 °C :



On dispose d'une solution d'eau oxygénée dont la concentration initiale est $C_0 = 0,060 \text{ mol.L}^{-1}$.

Toutes les 4 minutes, on prélève un volume $V_0 = 5,0 \text{ mL}$ de la solution précédente, que l'on dose par une solution de permanganate de potassium de concentration $C_I = 0,012 \text{ mol.L}^{-1}$, en milieu acide.

On appelle V_I le volume versé à l'équivalence, pour différentes dates t .

1.1. Écrire l'équation de la réaction de dosage de l'eau oxygénée par l'ion permanganate.

1.2. Établir la relation permettant le calcul de la concentration C de la solution d'eau oxygénée à une date t , en fonction de C_I , V_0 et V_I ; en déduire que $\frac{C}{C_0} = 0,1 \times V_I$ (V_I en mL).

2. Exploitation des résultats (cf. tableau fourni en annexe, page 3/5, **à rendre avec la copie**).

On se propose de vérifier que la réaction de dismutation est d'ordre 1 par rapport à l'eau oxygénée ; la constante de vitesse est notée k .

2.1. Exprimer la loi de vitesse de la réaction.

2.2. Montrer que $\ln \frac{C}{C_0} = -kt$.

2.3. Compléter le tableau des résultats (annexe page 3/5, **à rendre avec la copie**)

2.4. Détermination graphique de k .

2.4.1. Tracer la courbe donnant $\ln \frac{C}{C_0}$ en fonction du temps t .

Échelle :

- en abscisse : 1 cm pour 2 min ;
- en ordonnée : 1 cm pour 0,1 unité de $\ln \frac{C}{C_0}$.

2.4.2. Vérifier que la réaction de dismutation est bien d'ordre 1.

2.4.3. Déterminer graphiquement k ; préciser l'unité choisie.

2.5. Temps de demi-réaction, $t_{1/2}$.

2.5.1. Définir le temps de demi-réaction, pour cette réaction.

2.5.2. Établir l'expression littérale de $t_{1/2}$ en fonction de k .

2.5.3. Calculer la valeur numérique de $t_{1/2}$.

ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE

t (min)	0	4	8	12	16	20	24
V_l (mL)		6,95	4,95	3,45	2,45	1,70	1,20
$\frac{C}{C_o}$							
$\ln \frac{C}{C_o}$							

DÉTERMINATION D'UNE STRUCTURE

On cherche à déterminer la structure d'un composé organique **A** de masse molaire égale à $240,9 \text{ g.mol}^{-1}$ contenant (en masse) 59,7 % de carbone, 7,1 % d'hydrogène et 33,2 % de brome.

Données

Élément	C	H	Br
Masse molaire (g.mol^{-1})	12,0	1,0	79,9
Numéro atomique	6	1	35

1. Déterminer la formule brute de **A**.

2. Recherche de la structure de **A**.

On dispose des renseignements suivants :

- a) l'étude spectroscopique de **A** montre la présence dans la molécule d'un noyau benzénique ;
- b) **A**, traité par une solution concentrée et chaude de potasse ($\text{K}^+ + \text{OH}^-$) dans l'éthanol donne majoritairement un composé **B** ;
- c) l'ozonolyse de **B** suivie d'une hydrolyse en milieu réducteur donne deux composés **C** et **D** ;
- d) **C** et **D** donnent un précipité jaune avec la 2,4-DNPH ;
- e) **C** réduit la liqueur de Fehling ;
- f) la formule brute de **D** est $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$. **D** ne réagit pas avec la liqueur de Fehling, ni avec le diiode en milieu basique.

2.1. Indiquer les informations que l'on peut tirer des renseignements **d)**, **e)** et **f)**.

2.2. Expliquer pourquoi **D** ne peut être que la pentan-3-one.

2.3. Donner la formule semi-développée de **C** ainsi que son nom, en expliquant le raisonnement suivi.

2.4. Donner la formule semi-développée de **B** et son nom.

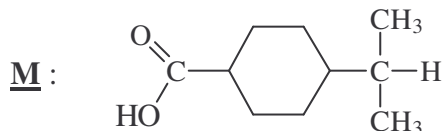
2.5. Structure de **A**.

2.5.1. Rappeler la définition d'un atome de carbone asymétrique.

2.5.2. Donner la formule semi-développée de **A**, sachant qu'il possède un atome de carbone asymétrique.

SYNTHÈSE D'UN ACIDE CARBOXYLIQUE

La molécule **M** ci-contre est synthétisée selon la suite réactionnelle décrite ci-dessous.



- a) Le benzène réagit mole à mole avec le 2-chloropropane en présence de chlorure d'aluminium pour donner le composé **G**.
- b) **G** réagit avec le dibrome en présence d'un catalyseur pour donner deux composés : **H** (isomère para, majoritaire) et **H'**.
- c) A 100 °C et à pression élevée, une mole de **H** réagit, en présence de nickel, avec trois moles de dihydrogène, pour donner le composé **I**.
- d) **I**, mis en présence de magnésium dans l'éther anhydre, donne **J**.
- e) **J** réagit avec le méthanal pour donner **K** ; après hydrolyse acide du mélange réactionnel, on obtient **L**.
- f) Enfin, on verse une solution acide de dichromate de potassium sur **L** ; on obtient **M**.

1. Étape a)

- 1.1. Écrire l'équation de la réaction mise en jeu.
- 1.2. Préciser le rôle du chlorure d'aluminium.
- 1.3. Nommer **G** et citer une application industrielle de ce composé.

2. Étape b)

- 2.1. Donner les formules semi développées des composés **H** et **H'** ; préciser leurs noms officiels.
- 2.2. Indiquer un catalyseur possible pour cette réaction.
- 2.3. Donner l'équation de la réaction **G** → **H**.

3. Étape c)

Écrire l'équation de la réaction mise en jeu.

4. Étape d)

- 4.1. Écrire l'équation de la réaction **I** → **J**.
- 4.2. Indiquer les précautions à prendre lors de cette réaction.

5. Étape e)

Écrire les équations des deux réactions mises en jeu.

6. Étape f)

Écrire les demi équations d'oxydo-réduction puis l'équation de la réaction permettant le passage de **L** à **M**. On indique que l'ion dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) est réduit en ion Cr^{3+} .