

BACCALAURÉAT TECHNOLOGIQUE
STL - CHIMIE DE LABORATOIRE ET DE PROCÉDÉS INDUSTRIELS

ÉPREUVE DE CHIMIE

Durée de l'épreuve : 3 heures
Coefficient : 4

Le sujet comporte 7 pages numérotées de 1/7 à 7/7.

L'usage de la calculatrice est autorisé.

AUTOUR DU FER

Données (à 25 °C)

$$\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \lg(x), \text{ en V}$$

Potentiels standards d'oxydoréduction :

$$E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = E_1^0 = 1,33 \text{ V} ; E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E_2^0 = 0,77 \text{ V}$$

Conductivités molaires ioniques (λ°) à dilution infinie, en $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$:

$$\lambda^\circ(\frac{1}{2} \text{Fe}^{2+}) = 5,4 \text{ ou } \lambda^\circ(\text{Fe}^{2+}) = 10,8 \qquad \lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 7,6$$

1. Le numéro atomique du fer est $Z = 26$. On considère l'atome de symbole ^{56}Fe .

- 1.1. Donner la composition du noyau de cet atome.
- 1.2. Donner la configuration électronique de l'atome de fer dans son état fondamental.
- 1.3. Préciser à quelle famille d'éléments appartient l'élément fer.
- 1.4. Donner la configuration électronique de l'ion Fe^{2+} .

2. On considère maintenant une solution de chlorure de fer(II) de concentration molaire égale à $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- 2.1. Donner la relation permettant de calculer la conductivité γ de cette solution.
- 2.2. Préciser les unités des grandeurs mises en jeu dans la relation.
- 2.3. Calculer la conductivité de la solution de chlorure de fer(II).

3. On souhaite doser une solution de chlorure de fer(II) à l'aide d'une solution de dichromate de potassium en milieu acide.

- 3.1. Écrire l'équation de la réaction de dosage en précisant les demi-équations mises en jeu.
- 3.2. Donner l'expression de la constante d'équilibre K de cette réaction en fonction des concentrations des espèces en solution.
- 3.3. Donner l'expression littérale des potentiels des deux couples mis en jeu lors du dosage.
- 3.4. Établir l'expression de la constante K de cette réaction en fonction des potentiels standard E_1^0 et E_2^0 .
- 3.5. Calculer la valeur de la constante K et expliquer pourquoi le dosage est possible.

4. Pour réaliser le dosage potentiométrique de la solution de chlorure de fer(II), on utilise deux électrodes dont l'une est l'électrode au calomel.

- 4.1. Indiquer le rôle de l'électrode au calomel.
- 4.2. Préciser le rôle et la nature de la seconde électrode.

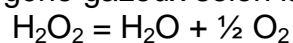
CINETIQUE CHIMIQUE

Données :

Potentiels standards à 25 °C



L'eau oxygénée (solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène) est métastable ; elle se décompose lentement en eau et dioxygène gazeux selon la réaction suivante :



On souhaite étudier la cinétique de la décomposition catalytique de l'eau oxygénée. Pour cela, on prélève des prises d'essai d'eau oxygénée de volume $E = 20,0 \text{ mL}$ à des intervalles de temps déterminés puis on dose l'eau oxygénée H_2O_2 restant dans l'échantillon par une solution (S) de permanganate de potassium en milieu acide.

La concentration molaire de la solution (S) vaut $C_{\text{KMnO}_4} = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$.

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau donné en **annexe, page 4/7** ; il donne le volume v de solution (S) nécessaire pour doser l'eau oxygénée restant dans le milieu.

1. Écrire l'équation de la réaction de dosage de l'eau oxygénée par le permanganate de potassium en précisant les demi-équations mises en jeu.

2. On appelle C la concentration en eau oxygénée à l'instant t .

Établir la relation littérale existant entre C , C_{KMnO_4} , E et v et en déduire la relation numérique donnant la concentration C de l'eau oxygénée en fonction de v .

3. Calculer la concentration C de l'eau oxygénée aux différentes dates de prélèvements. Compléter la troisième ligne **du tableau fourni en annexe, page 4/7, à rendre avec la copie**.

4. Donner la définition mathématique de la vitesse de disparition de l'eau oxygénée.

5. On fait l'hypothèse que la réaction de décomposition de l'eau oxygénée suit une loi cinétique d'ordre 1.

Établir que l'expression de la concentration molaire C en eau oxygénée est donnée par la relation : $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k \times t$ où k est la constante de vitesse et C_0 est la concentration de l'eau oxygénée au temps $t = 0$.

6. Compléter la quatrième ligne du tableau (**annexe page 4/7**) en calculant $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ pour chaque

date de prélèvement. Tracer le graphe donnant $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ en fonction du temps t (utiliser la feuille de papier millimétré fournie).

Échelle : 1 cm pour 2 min ; 1 cm pour 0,1 unité de $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$.

7. Vérifier que la réaction étudiée suit bien une loi cinétique d'ordre 1. Déterminer graphiquement la valeur de la constante de vitesse k ; préciser l'unité.

8. Définir le temps de demi-réaction. Calculer sa valeur.

9. La réaction de décomposition de l'eau oxygénée est catalysée par de nombreuses espèces chimiques ; donner la définition d'un catalyseur.

ANNEXE (à rendre avec la copie)

Tableau de résultats à compléter

t (min)	0,0	4,0	8,0	12	16	20	24
v (mL)	40,0	33,6	28,2	23,9	20,0	16,7	14,2
Concentration de l'eau oxygénée C (mol.L ⁻¹)	$C_0 = 0,100$						
$\ln \left(\frac{C_0}{C} \right)$							

ÉTUDE D'UN COMPOSANT D'HUILE ESSENTIELLE : LE CITRONELLAL

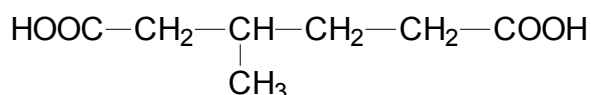
La molécule **A** dont on cherche la structure est un terpène, le citronellal. Il se trouve dans les huiles essentielles de lemon-grass ou de mélisse. Il est efficace comme répulsif contre les moustiques ; des recherches récentes ont montré que le citronellal a de bonnes propriétés antifongiques.

Données

Élément	C	H	O
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	12,0	1,0	16,0
Numéro atomique	6	1	8

L'analyse du composé **A** donne les résultats suivants:

- (a) **A** est constitué uniquement du carbone, d'hydrogène et d'oxygène ; il contient, en masse, 77,9 % de carbone et 11,7 % d'hydrogène.
- (b) Masse molaire de **A** : $M_A = 154 \text{ g.mol}^{-1}$.
- (c) Le test à la DNPH est positif.
- (d) **A** réagit avec une solution aqueuse d'ion diammineargent (I) pour donner un dépôt d'argent métallique.
- (e) Le test à l'eau de dibrome est positif.
- (f) La coupure oxydante de **A** donne de la propanone et un diacide carboxylique **B** de formule semi-développée :



1. Étude du diacide **B**.

1.1. Donner le nom officiel de **B**.

1.2. **B** possède un atome de carbone asymétrique : lequel ? La molécule est-elle chirale ?

1.3. Faire le classement des priorités des substituants de l'atome de carbone asymétrique. Dessiner une représentation de Cram d'un des stéréoisomères de la molécule **B** et indiquer sa configuration *R* ou *S*.

2. Détermination de la structure de **A**

2.1. Déterminer, en justifiant, la formule brute de **A**.

2.2. Quelles sont les indications de structure fournies par les renseignements (c), (d) et (e) ?

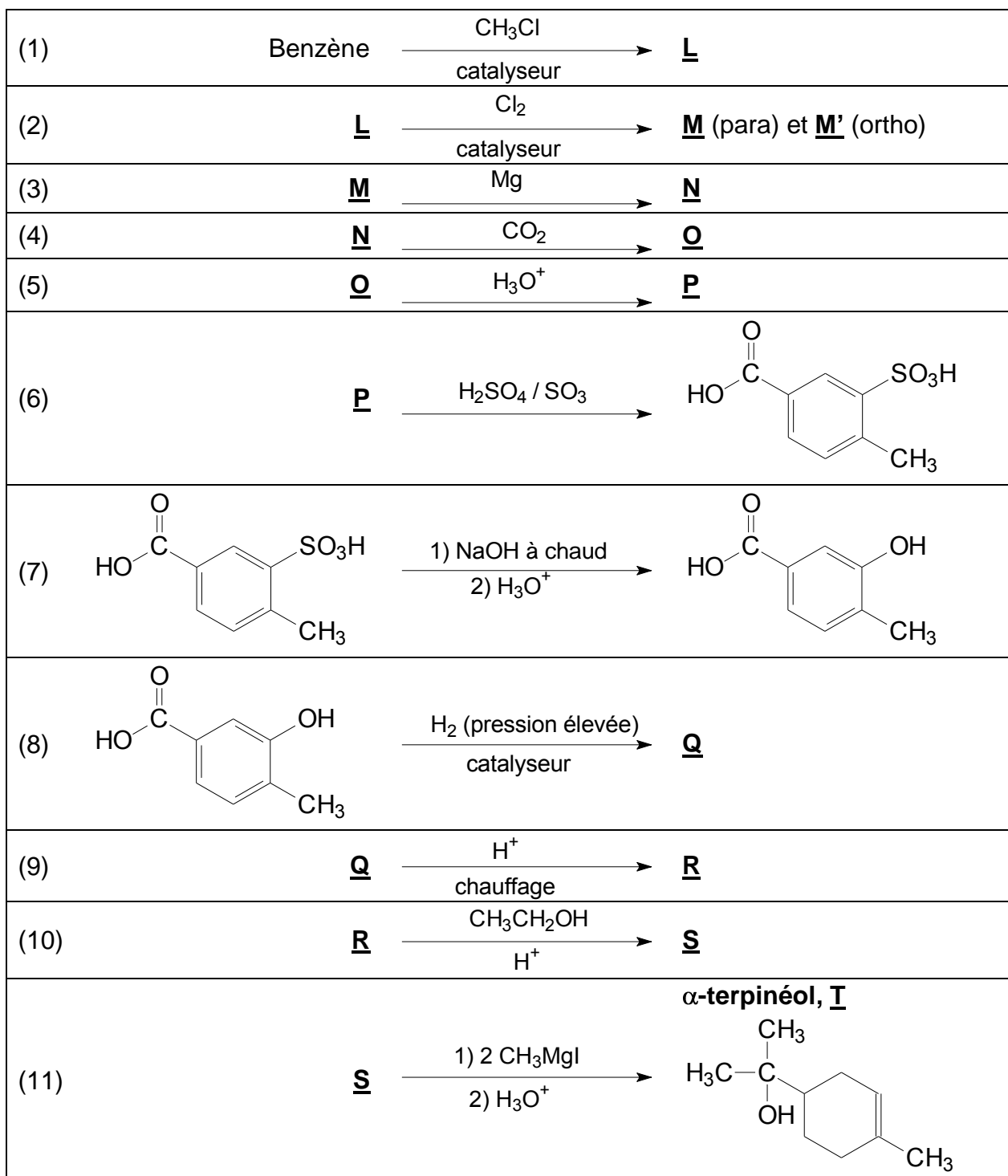
2.3. À l'aide du renseignement (f) et des autres indications, indiquer parmi les molécules ci-dessous celle qui peut correspondre effectivement au citronellal, en justifiant la réponse.

A1	A2	A3
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$

SYNTHÈSE D'UN PRODUIT NATUREL

Un composé **I** usuellement nommé α -terpinéol est extrait des essences de cardamome et de marjolaine.

La synthèse de l' α -terpinéol **I** est schématisée comme suit :



1. Étude des réactions (1) et (2)

- 1.1. Donner la formule semi-développée et le nom de L.
- 1.2. Écrire l'équation de la réaction permettant le passage du benzène à L.
- 1.3. Préciser la nature des réactions (1) et (2) en choisissant parmi les mots suivants : addition, substitution, élimination.
- 1.4. On obtient deux isomères M et M', pourquoi?
- 1.5. Donner la formule semi-développée et le nom de M.
- 1.6. Indiquer la formule d'un catalyseur possible pour les réactions (1) et (2).
- 1.7. Préciser, pour chacune de ces réactions, la formule de l'espèce électrophile impliquée.

2. Étude des réactions (3), (4) et (5)

- 2.1. Donner les formules semi-développées de N, O et P.
- 2.2. Indiquer les conditions opératoires de la réaction (3).
- 2.3. Donner le nom de P.

3. Étude de la réaction (6) : écrire l'équation de la réaction (6).

4. Étude de la réaction (8)

- 4.1. Sachant que la réaction (8) est une hydrogénation sélective qui ne va toucher que les insaturations du cycle aromatique, donner la formule semi-développée de Q.
- 4.2. Citer un catalyseur possible pour cette réaction.

5. Étude de la réaction (9)

- 5.1. Donner la formule semi-développée de R en indiquant la règle suivie.
- 5.2. Préciser si cette réaction est une addition, une substitution ou une élimination.

6. Étude de la réaction (10)

- 6.1. Donner la formule semi-développée de S.
- 6.2. Écrire l'équation de la réaction (10).
- 6.3. Indiquer le nom de cette réaction ; préciser ses caractéristiques.