

**MATURITA DES SECTIONS BILINGUES
FRANCO-TCHÉQUES ET FRANCO-SLOVAQUES**

EXAMEN DE MATURITA BILINGUE

Année scolaire 2011/12
Session de mai 2012

ÉPREUVE DE CHIMIE

Durée 3h

Le sujet est constitué de cinq exercices indépendants. Les candidats peuvent donc les résoudre dans l'ordre qui leur convient, en rappelant le numéro de l'exercice et des questions qui s'y rapportent.

Si au cours de l'épreuve un candidat repère ce qui lui semble une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre pour cela.

Les correcteurs tiendront compte des qualités de soin, de rédaction et de présentation.

Aucun document, formulaire ni table de valeurs n'est autorisé.

L'utilisation des calculatrices est autorisée dans les conditions prévues par la réglementation.

Du papier millimétré est distribué au candidat

La feuille de réponse du questionnaire à choix multiples, page 9, est à rendre avec la copie.

Chaque page de la copie sera numérotée en bas et au centre « page x/n », n étant le nombre total de pages.

PLAN DU SUJET :

1. Etude de document :	LE SECOND SOUFFLE DES MATÉRIAUX BIODEGRADABLES	10 POINTS
2. Problème :	TRANSFORMATIONS SPONTANÉES ET FORCÉES	25 POINTS
3. Questions de cours :	CINÉTIQUE CHIMIQUE ET CATALYSE	20 POINTS
4. Exercice à caractère expérimental :	PRÉPARATION DE L'ÉTHANOATE DE 3-MÉTHYL BUTYLE	25 POINTS
5. Questionnaire à choix multiples :	QUESTIONS SUR L'ENSEMBLE DU PROGRAMME	20 POINTS

ETUDE DE DOCUMENT

LE SECOND SOUFFLE DES MATÉRIAUX BIODÉGRADABLES

La technologie, l'utilisation et le marché des matériaux biodégradables sont en plein développement. Pare-chocs de voiture, couche-culotte pour bébé ou carte de crédit, trouvera-t-on demain du biodégradable partout ?

Un matériau est dit biodégradable s'il a la capacité d'être dégradé par des micro-organismes tels que les bactéries, les champignons et les algues. Le résultat final de cette dégradation doit être de l'eau, du dioxyde de carbone ou du méthane. Les matériaux naturels issus de végétaux tels que le bois, le liège, le lin ou le coton sont biodégradables. " Ils sont connus depuis des millénaires. Mais les matériaux biodégradables ne se limitent pas aux seuls produits naturels. Les matières plastiques deviennent elles aussi biodégradables. Alors qu'il faut parfois plusieurs centaines d'années pour dégrader un plastique ordinaire, quelques mois suffisent à ces nouveaux matériaux pour être réduits en eau et dioxyde de carbone au contact de micro-organismes. Leur origine est synthétique ou à base de ressources végétales. La plupart des grands chimistes industriels en proposent maintenant dans leur gamme de plastiques. Malgré des utilisations et des technologies en pleine évolution, les plastiques biodégradables sont cependant encore très marginaux. La production mondiale annuelle est actuellement de 14 000 tonnes, soit moins de 0,02 % de celle des plastiques ordinaires. Leur coût élevé reste leur principal handicap : ils sont de 1,3 à 10 fois plus chers. Et leurs propriétés mécaniques n'égalent pas encore celles de leurs concurrents. Alors ces matériaux ont-ils réellement un avenir ?

Une biodégradation complète se déroule en trois phases :

Bio fragmentation. Les micro-organismes, aidés par d'autres facteurs comme la chaleur, les contraintes mécaniques (déchirures, poinçonnages, élongations...) ou le rayonnement ultraviolet, attaquent le matériau. Ils le cassent en composés plus petits, micro fragments ou grosses molécules.

Bio assimilation. Les composés sont ensuite absorbés par les micro-organismes.

Minéralisation. Les composés assimilés sont enfin "minéralisés", ils sont transformés par les micro-organismes en eau et en dioxyde de carbone en présence d'oxygène (conditions aérobies) ou en eau et en méthane en l'absence d'oxygène (conditions anaérobies).

Répondre aux questions suivantes :

1. Quels sont les facteurs qui favorisent la bio fragmentation ?
2. Quels sont les produits de la dégradation ?
3. Quelles sont les sources possibles de matériaux biodégradables ?
4. Citez quelques exemples de micro-organismes. Citer les trois phases d'une biodégradation complète.
5. Comment expliquer que la production des plastiques biodégradables soit encore faible ?

PROBLEME

TRANSFORMATIONS SPONTANÉES ET FORCÉES

Certaines transformations chimiques peuvent mettre en jeu la réaction modélisée par l'équation chimique (1) ci-dessous dont la constante d'équilibre est : $K = 1,40 \times 10^{11}$:



Pour étudier expérimentalement des transformations mettant en jeu les espèces chimiques $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Zn}(\text{s})$, $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Fe}(\text{s})$, on dispose :

- d'une solution aqueuse S_1 contenant des ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ à la concentration de $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
- d'une solution aqueuse S_2 contenant des ions $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ à la concentration de $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

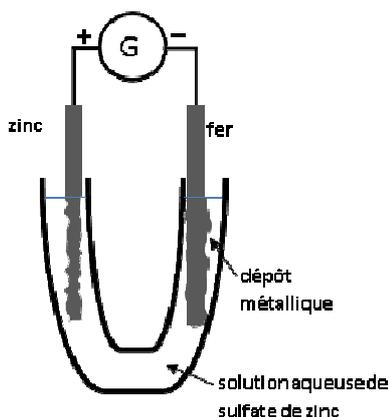
Partie 1 : piles et transformations chimiques spontanées

On mélange dans un grand bécher, 100 mL de la solution S_1 , 200 mL de la solution S_2 , 5,58 g de fer et 6,54 g de zinc, puis on agite. La transformation chimique de ce système peut être modélisée par l'équation (1).

1. Ecrire les demi-équations d'oxydoréduction qui conduisent à l'équation chimique (1) ci-dessus.
2. Déterminer les quantités de fer, de zinc, d'ions fer(II) et d'ions zinc(II) introduites initialement.
3. Calculer le quotient de réaction associé à l'équation (1) à l'état initial.
4. Prévoir dans quel sens évolue spontanément le système. Justifier la réponse.

Le système chimique décrit par l'équation (1) peut être utilisé pour fabriquer une pile.

5. Donner la représentation formelle de cette pile.
6. Faire un schéma annoté de la pile.

Partie 2 : Electrolyse et transformations chimiques forcées

On réalise le montage représenté ci-contre. Le générateur de tension continue permet de faire circuler un courant I dans le circuit. La solution de sulfate de zinc est acidifiée par de l'acide sulfurique. Lorsque le générateur est allumé, on observe sur l'électrode de fer la formation d'un dépôt métallique.

Légende :

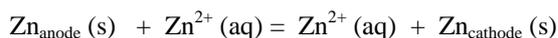
Le pôle + est appelé « anode ».

Le pôle - est appelé « cathode ».

7. Donner le sens de circulation des porteurs de charges dans la solution et dans les fils de connexion. Préciser leurs noms dans la solution et dans les fils de connexion.
8. Ecrire la demi-équation d'oxydoréduction de la réaction se produisant à la cathode et conduisant au dépôt métallique.
9. Ecrire la demi-équation d'oxydoréduction de la réaction se produisant à l'électrode de zinc. Comment évolue la masse de l'électrode de zinc ? Justifier la réponse.

Le générateur délivre une intensité du courant $I = 0,5 \text{ A}$ pendant un temps $\Delta t = 10 \text{ min}$.

10. Montrer que l'équation correspondant au bilan de l'électrolyse peut s'écrire :



11. Calculer la quantité d'électricité Q échangée pendant 10 min. En déduire la quantité d'électrons échangée n_e .
12. Quelle relation existe-t-il entre la quantité de matière de zinc ayant disparu $n_{\text{Zn,disp}}$ et la quantité n_e d'électrons qui a circulé ? Calculer la variation de masse de l'électrode de zinc Δm_{zinc} .

Données : Couples oxydant / réducteur : $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) / \text{Fe}(\text{s})$; $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Zn}(\text{s})$;
 Masses molaires : $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$.
 Constante de Faraday : $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$.

QUESTION DE COURS
CINETIQUE CHIMIQUE ET CATALYSE

On étudie les trois réactions suivantes dont on peut suivre l'évolution en fonction du temps :

- (1) $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \xrightarrow{\text{Fe}^{3+}} 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$
 (2) $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \xrightarrow{\text{Pt}} 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$
 (3) $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{I}_2(\text{aq})$

Pour la réaction (3) on étudie deux solutions différentes a et b contenant :

Composition	$2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$	$\text{K}^+(\text{aq}) + \Gamma^-(\text{aq})$ $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$	H_2O
Solution a	50 mL	90,0 mL	10,0 mL	/
Solution b	50 mL	50,0 mL	10,0 mL	40 mL

On parlera de la réaction (3a) dans le cas de la solution a et de la réaction (3b) dans le cas de la solution b.

- Expliquer le rôle de Fe^{3+} pour la réaction (1) et le rôle de Pt pour la réaction (2). Pourquoi ne figurent-ils pas dans les équations des réactions ?
- Il y a une différence entre les réactions (1) et (2). Laquelle ?
- Des deux réactions (3a) et (3b) laquelle se déroulera plus rapidement ? Quel est le facteur cinétique mis en jeu ?
- Expliquer le rôle de l'acide sulfurique pour les réactions (3a) et (3b). Est-ce un catalyseur de ces réactions ?
- La vitesse volumique ν d'une réaction chimique est définie par : $\nu = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt}$
Donner le nom de chacune des grandeurs ν , V, x et t de cette relation. Indiquer leurs unités dans le système international d'unités (SI).
- Dans le cas des réactions (1) et (2) citer un facteur cinétique différent de celui de la question 3 et qui peut influencer l'évolution de la réaction dans le sens de la décomposition de l'eau oxygénée. Expliquer cette influence.
- Pour les réactions (3a) et (3b) des mesures ont permis de suivre l'évolution de l'avancement x de la réaction en fonction du temps. Sur un même graphique, tracer l'allure des courbes $x = f(t)$ correspondant à chacune des deux réactions.
- Comment évolue la vitesse volumique des deux expériences de la réaction (3) en fonction du temps ?
- Pour les réactions (1), (2) et (3a, 3b) définir le terme « temps de demi-réaction ». Comment peut-on déterminer sa valeur expérimentalement ?
- Expliquer comment on pourrait faire pour conserver de l'eau oxygénée plus longtemps.

EXERCICE A CARACTERE EXPERIMENTAL**PREPARATION DE L'ETHANOATE DE 3-METHYLBUTYLE**

Pour synthétiser l'éthanoate de 3-méthylbutyle on chauffe à reflux $m_1 = 2,40$ g d'acide éthanoïque et $m_2 = 3,52$ g de 3-méthylbutan-1-ol en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique.

On arrête la réaction au bout d'une heure et le mélange est ensuite brutalement refroidi par ajout d'eau. Pour connaître le pourcentage d'acide formé, on titre le mélange réactionnel par une solution d'hydroxyde de sodium à la concentration $C_b = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$. Le titrage se fait en suivant le pH du mélange réactionnel en fonction du volume V_b d'hydroxyde de sodium ajouté. Les valeurs mesurées sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

V_b (mL)	0	2,0	6,0	8,0	12,0	16,0	18,0	19,0	20,0	21	23	25
pH	2,9	4	4,4	4,7	5,0	5,4	5,8	6,3	10	11,3	11,8	12,2

1. Écrire l'équation de la réaction en utilisant les formules semi-développées des réactifs et des produits.
2. Comment nomme-t-on une telle réaction ? Indiquer quelques-unes de ses caractéristiques.
3. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
4. Faire un schéma annoté du dispositif de chauffage à reflux.
5. Calculer la quantité d'acide initiale $n_{acide}(i)$.
6. Calculer la quantité d'alcool initiale $n_{alcool}(i)$.

On rappelle que la limite d'estérification pour un mélange équimoléculaire d'acide éthanoïque et d'alcool primaire est d'environ 67 %.

7. Calculer la quantité $n_{ester}(f)$ d'ester et le volume $V_{ester}(f)$ d'ester que l'on peut espérer obtenir dans les conditions de l'expérience.
8. A partir des données du tableau ci-dessus, tracer la courbe $pH = f(V_b)$.
Echelle : 1 cm pour 2mL ; 1 cm pour une unité de pH.
9. Déterminer le volume de base versé à l'équivalence V_{be} .
10. En déduire la quantité d'acide restant $n_{acide}(r)$ dans le milieu réactionnel.
11. Calculer la quantité d'acide consommée $n_{acide}(c)$ au cours de la réaction.
12. La réaction est-elle terminée ? Justifier la réponse.
13. Sans changement des réactifs, citer deux méthodes permettant d'obtenir expérimentalement un taux d'avancement proche de 1 en ester.

On remplace l'acide éthanoïque par le chlorure d'éthanoyle.

14. Ecrire l'équation de la réaction avec le 3-méthylbutan-1-ol en utilisant les formules semi-développées des réactifs et des produits.
15. Indiquer quelques caractéristiques de cette réaction.

Données :

Masse molaire (en g.mol^{-1}) : $M_{ester} = 130$; $M_{alcool} = 88$; $M_{acide} = 60$.
Masse volumique de l'éthanoate de 3-méthylbutyle : $\rho = 870 \text{ kg.m}^{-3}$.

QUESTIONNAIRE A CHOIX MULTIPLES

Les questions qui suivent n'admettent **qu'une seule réponse correcte**. Aucune justification n'est demandée. Parmi les propositions, référencées A, B, C et D, **cocher l'unique bonne réponse dans la grille fournie page 9**. Cette grille devra être rendue avec votre copie.

1. Une électrolyse est une transformation :
 - A. instantanée
 - B. spontanée
 - C. forcée
 - D. rapide
2. Un système chimique évolue spontanément dans le sens inverse quand le quotient de réaction à l'état initial Q_{ri} est :
 - A. égal à K_{eq}
 - B. supérieur à K_{eq}
 - C. inférieur à K_{eq}
 - D. nul
3. L'hydrolyse de l'éthanoate de butyle conduit à :
 - A. l'acide éthanoïque et au butan-2-ol
 - B. l'acide butanoïque et à l'éthanol
 - C. l'acide butyrique et à l'éthanol
 - D. l'acide éthanoïque et au butan-1-ol
4. La vitesse volumique initiale de réaction est en général :
 - A. maximale
 - B. nulle
 - C. minimale
 - D. constante
5. Choisir une phrase correcte :
 - A. une estérification est une réaction lente, limitée et exothermique
 - B. le pH d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration $c = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ est égal à 3
 - C. le méthane est bien soluble dans l'eau
 - D. le transfert d'électrons se fait du réducteur d'un couple vers l'oxydant d'un autre couple
6. Par réaction du propan-1-ol avec le sodium en milieu anhydre, on obtient :
 - A. le propanoate de sodium
 - B. le propan-1-olate de sodium
 - C. le propanal
 - D. un ester
7. Le groupe caractéristique d'un ester a une structure :
 - A. tétraédrique
 - B. linéaire
 - C. plane
 - D. pyramidale

8. Pour identifier le groupe carbonyle on utilise :
- la liqueur de Fehling
 - le réactif de Tollens
 - une solution aqueuse de permanganate de potassium
 - la 2,4-D.N.P.H.
9. La réaction du but-2-ène avec de l'eau donne :
- un seul produit : un alcool secondaire
 - un seul produit : un alcool primaire
 - un mélange de deux alcools, l'un primaire et l'autre secondaire
 - aucun produit
10. Sur un mélange de métaux contenant Fe, Zn, Mg, Cu, on verse une solution d'acide chlorhydrique en excès. Le métal qui reste après la réaction est :
- Fe
 - Cu
 - Mg
 - Zn
11. Le fer réagit avec un acide oxydant. Pour identifier les ions Fe^{2+} formés on utilise :
- une solution de nitrate d'argent et on obtient un précipité blanc
 - une solution de 2,4 – DNPH et on obtient un précipité jaune
 - une solution d'hydroxyde de sodium et on obtient un précipité vert
 - une solution d'iodure de potassium et on obtient un précipité brun
12. Le 2,3-diméthylpentan-2-ol chauffé avec une solution acidifiée de dichromate de potassium :
- ne s'oxyde pas
 - s'oxyde en aldéhyde si l'oxydant est en défaut
 - s'oxyde en cétone
 - s'oxyde en acide carboxylique si l'oxydant est en excès
13. Parmi les composés suivants choisir celui qui n'est pas le dérivé d'un acide carboxylique :
- le chlorure de méthanoyle
 - la méthylamine ou méthanamine
 - le méthanoate d'ammonium
 - le méthanoate d'éthyle
14. Lors d'une électrolyse il y a conversion d'énergie :
- chimique en énergie électrique
 - chimique en énergie photovoltaïque
 - chimique en énergie mécanique
 - électrique en énergie chimique
15. Dans la réaction d'autoprotolyse de l'eau, l'eau joue le rôle :
- d'un acide
 - d'une base
 - d'un acide et d'une base
 - d'un solvant

16. L'eau iodée initialement jaune/brun devient bleu/noir en réagissant avec :
- A. l'eau
 - B. un acide
 - C. un sucre
 - D. l'amidon
17. Parmi les espèces suivantes, celle qui n'est pas chirale est :
- A. le pentan-2-ol
 - B. le butan-2-ol
 - C. le propan-2-ol
 - D. le 3-méthylbutan-2-ol
18. Dans l'ion ClO_4^- , le chlore a pour nombre d'oxydation :
- A. +III
 - B. +VII
 - C. -III
 - D. -VII
19. Un composé halogéné se transforme en amine par l'action de :
- A. l'ammoniac
 - B. l'eau
 - C. l'acide chlorhydrique
 - D. l'acide éthanoïque
20. Dans certains cas, pour augmenter le rendement de la réaction d'estérification, on peut :
- A. diluer le mélange réactionnel
 - B. chauffer à reflux
 - C. ajouter de l'acide sulfurique
 - D. réaliser une distillation pour éliminer l'eau

ANNEXE : REPONSES AU QCM**CETTE FEUILLE EST A RENDRE AVEC LA COPIE**

Le candidat répond sur cette feuille annexe en faisant une croix, pour chaque question, dans la case correspondant à la bonne réponse.

Aucune justification n'est demandée.

Il n'y a qu'une seule bonne réponse par question.

Exemple : 0. Lavoisier était :
 A. un chimiste
 B. un peintre
 C. un chanteur de jazz
 D. un dentiste

Inscrire une croix dans la case correspondant à la bonne réponse, comme ci-dessous :

	A	B	C	D
0.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

En cas d'erreur, barrer les 4 cases et noter la bonne réponse à côté, comme ci-dessous :

	A	B	C	D
0.	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

 0A
GRILLE DE REPONSES :

	A	B	C	D		A	B	C	D
1.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	11.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	12.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	13.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	14.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	15.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	16.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	17.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	18.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	19.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
10.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	20.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>