



NOM :

Prénom :

Lycée :

## Problème I : Pile

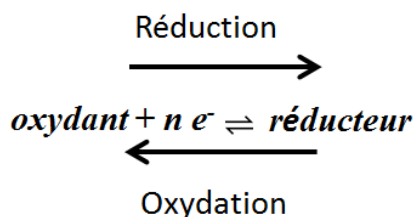
1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	Total Problème I
3	2	2	2	2	4	4	19

Introduction théorique :

Un oxydant est une espèce chimique susceptible de capter au moins un électron.

Un réducteur est une espèce chimique susceptible de céder au moins un électron.

Un couple oxydant / réducteur (Ox / Red) est constitué par un oxydant et un réducteur conjugués qui peuvent échanger des électrons suivant la demi-équation d'oxydoréduction :



Une réaction d'oxydoréduction met en jeu un transfert d'électrons entre deux couples oxydant /réducteur. Le réducteur d'un couple oxydant/réducteur (Ox1/Red1) cède des électrons à l'oxydant d'un autre couple oxydant/réducteur (Ox2/Red2).

Une pile électrochimique est un générateur qui transforme l'énergie chimique fournie par une réaction d'oxydoréduction spontanée en énergie électrique.

Si une pile débite pendant un temps  $\Delta t$  avant d'être usée, alors elle a délivrée une quantité d'électricité ( $Q$  en Coulomb) correspondant à :

$$Q = I \times \Delta t = n F$$

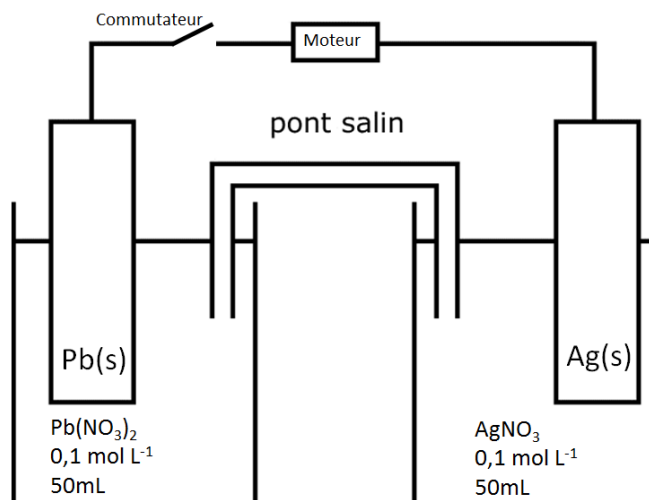
Où :

$I$  est l'intensité du courant délivré par la pile

$n$  est le nombre d'électrons(en mol) échangés lors de la réaction

$F$  est la constante de Faraday et vaut  $9,65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ .

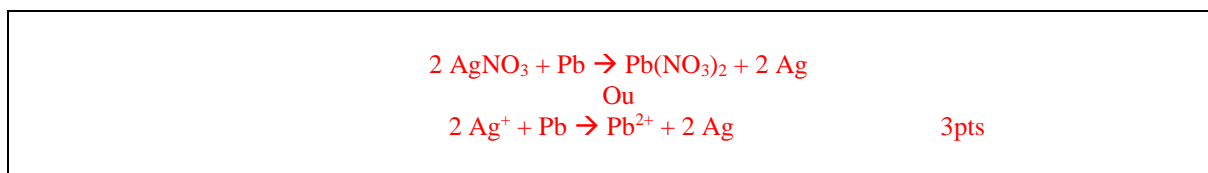
Un chimiste disposant de lames métalliques d'argent et de plomb et de solutions de sels solubles de ces métaux veut expérimenter une pile électrique et réalise le montage suivant :



Quelques couples de la table des potentiels d'oxydoréduction sont présentés ci-dessous.

$\text{Ag}^+ / \text{Ag}$                       **Oxydant le plus fort**  
 $2 \text{H}^+ / \text{H}_2$   
 $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$                       **Réducteur le plus fort**

- a) Ecrire l'équation globale pondérée de l'oxydo-réduction se produisant lorsqu'on ferme le commutateur



- b) Lorsqu'on ferme le commutateur, à quelle électrode se produit l'oxydation ?

Ag	<b>Pb</b>
----	-----------

- c) Dans quel sens les électrons circulent-ils dans le circuit extérieur ?

De Ag vers Pb	<b>De Pb vers Ag</b>
---------------	----------------------

- d) Quand la pile aura fonctionné pendant un certain temps, quelle lame métallique accusera une augmentation de masse ?

<b>Ag</b>	Pb
-----------	----

- e) Quelle est la quantité d'électricité qui circule dans la pile lorsque celle-ci fonctionne une heure avec un courant considéré comme constant de 65 mA ?

$Q = I \times \Delta t = 65 \cdot 10^{-3} \times 3600 = 234 \text{ C}$ <span style="float: right;">2pts</span>
--

- f) Quelle sera la variation de masse théorique (notée  $\Delta m$ ) subie par la lame de plomb après avoir laissé fonctionner la pile pendant ce laps de temps.

$$Q = n F \rightarrow n_e = Q/F = 234/96500 = 2,42 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad 2\text{pts}$$
$$\text{D'après les coefficients de : } n(\text{Pb}^{2+}) = \frac{1}{2}n_e; n(\text{Pb}^{2+}) = 1,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol.} \quad 1\text{pt}$$
$$\Delta m = n(\text{Pb}^{2+}) \times M(\text{Pb}^{2+}) = 0,25 \text{ g} \quad 1\text{pt}$$

- g) Quelle sera la concentration finale de  $\text{Pb}^{2+}$  ?

$$n(\text{Pb}^{2+})_{\text{Tot}} = n(\text{Pb}^{2+})_{\text{initial}} + n(\text{Pb}^{2+})_{\text{formé}} = 0,1 \times 0,05 + 1,21 \cdot 10^{-3} = 6,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad 3\text{pts}$$
$$c(\text{Pb}^{2+}) = 6,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / 0,05 \text{ L} = 0,124 \text{ mol L}^{-1} \quad 1\text{pt}$$



NOM :

Prénom :

Lycée :

## Problème II : Fonctions Organiques

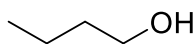
2a	2b	2c	2di	2dii	2diii	2e	Total Problème II
4	4	4	4	4	4	5	29

**Remarque : il n'est pas nécessaire d'avoir vu la chimie organique pour répondre à cette question. Les notions théoriques permettant de répondre aux sous-questions sont données dans l'énoncé.**

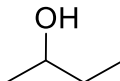
En chimie, un alcool est un composé organique dont l'un des atomes de carbone est lié à une fonction hydroxyle  $-OH$ . Selon la nature du carbone portant la fonction alcool, on distingue :

- Les alcools primaires dont l'atome de carbone est porteur de deux atomes d'hydrogène.
- Les alcools secondaires dont l'atome de carbone est porteur d'un atome d'hydrogène.
- Les alcools tertiaires dont l'atome de carbone n'est porteur d'aucun atome d'hydrogène.

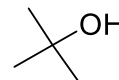
Des exemples sont représentés ci-dessous.



Primaire

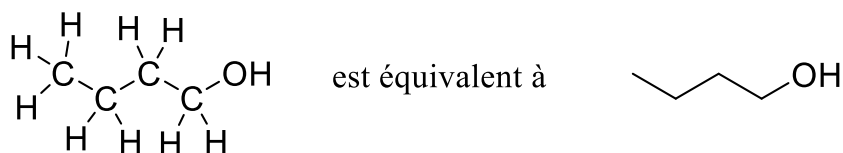


Secondaire

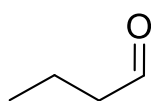


Tertiaire

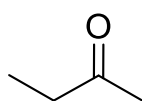
Noter que sous forme de squelette (topologique), tous les atomes d'hydrogène sont omis et les atomes de carbone sont représentés par des traits tels que :



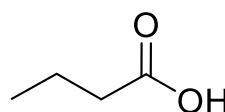
L'oxydation est une réaction courante sur les alcools. Alors que les alcools primaires s'oxydent facilement pour former des aldéhydes et les alcools secondaires s'oxydent pour former des cétones, les alcools tertiaires ne subissent pas oxydation. Les aldéhydes peuvent être oxydés davantage pour former des acides carboxyliques. Habituellement, cette étape se produit rapidement et l'aldéhyde intermédiaire ne peut pas être facilement isolé.



Aldéhyde

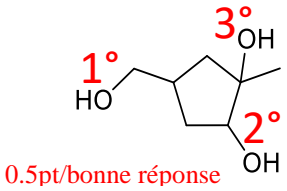
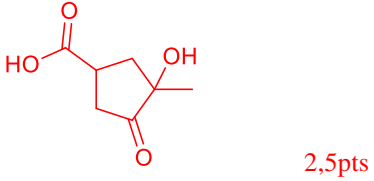


Cétone



Acide carboxylique

- a) Entourer les groupes fonctionnels alcools dans le composé suivant et indiquez s'ils sont primaires, secondaires ou tertiaires. Dessiner le produit de l'oxydation (complète) pour ce composé.

Composé initiale	Produit d'oxydation
 <p>0.5pt/bonne réponse</p>	 <p>2,5pts</p>

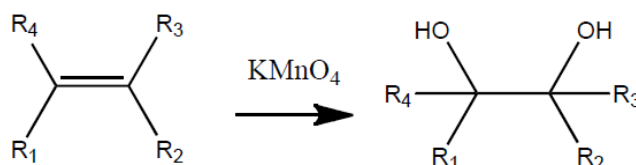
Il existe un certain nombre de tests qualitatifs qui peuvent être effectués pour déterminer la présence de certains groupes fonctionnels.

### Réactif de Tollens

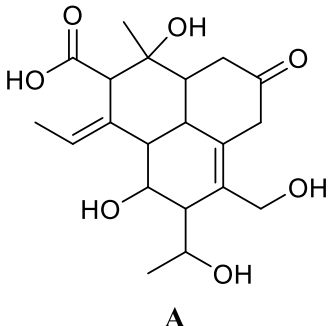
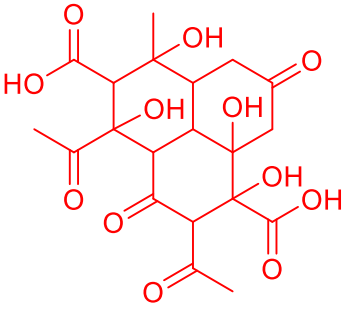
Une solution ammoniacale de nitrate d'argent (réactif de Tollens) est couramment utilisée pour l'oxydation des aldéhydes. Un test positif est caractérisé par la précipitation d'argent pour former un «miroir d'argent». Dû à la haute réactivité des aldéhydes, seuls ces groupes fonctionnels peuvent être facilement détectés à l'aide de cette méthode.

### Le permanganate de potassium

Le permanganate de potassium acidifié et chauffé est couramment utilisé pour oxyder les alcools, mais il entraîne également la formation de diols sur une liaison alcène, comme indiqué ci-dessous. On supposera qu'une solution du permanganate de potassium acidifié oxyde tous les alcools primaires et aldéhydes en acides carboxyliques et que les liaisons C=C formeront des diols (puis à une oxydation supplémentaire, si possible). Noter que «R» représente le reste de la molécule. Normalement, l'ion permanganate est violet mais il est décoloré lors de la réduction car celui-ci forme des ions  $Mn^{2+}$  incolores.

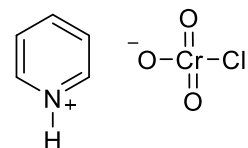


- b) Dessiner le produit lorsque le composé **A** (illustré ci-dessous) est traité avec un excès de permanganate de potassium en milieu acide. Une structure partielle a été dessinée pour vous.

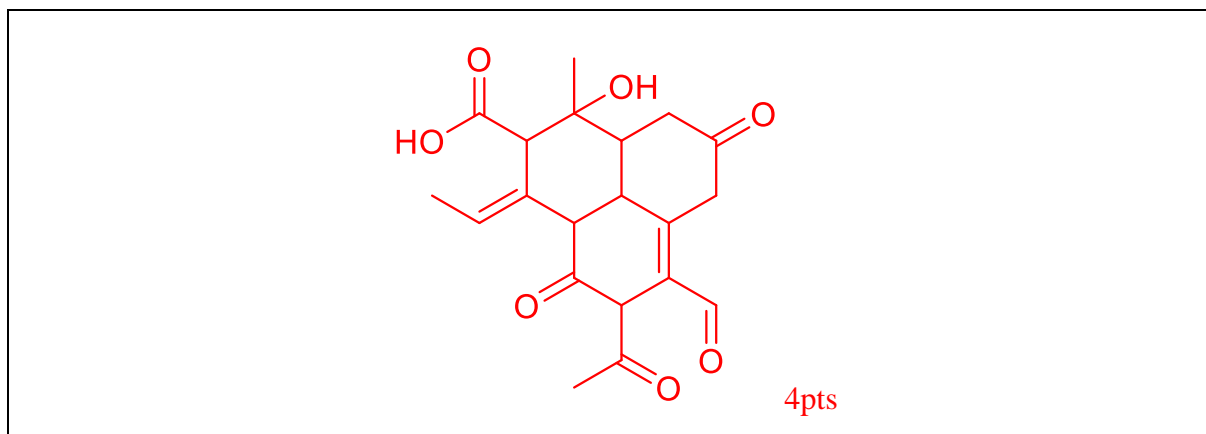
 <p><b>A</b></p>	 <p>4pts</p>
---	--

### Chlorochromate de pyridinium (PCC)

Le chlorochromate de pyridinium a l'avantage, par rapport au permanganate de potassium, d'être plus sélectif. Ce réactif n'oxyde pas les aldéhydes, les cétones ou les liaisons alcènes, mais uniquement les alcools. La structure de la PCC est illustrée ci-contre. Le PCC est rouge-orange et sa forme réduite est verte.

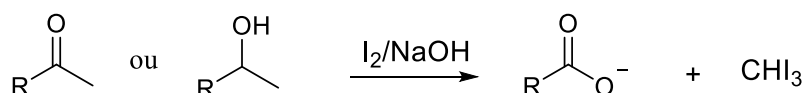


- c) Dessiner le produit formé lorsque le composé **A** est traité avec du PCC. Une structure partielle a été dessinée pour vous.



### Iodoforme

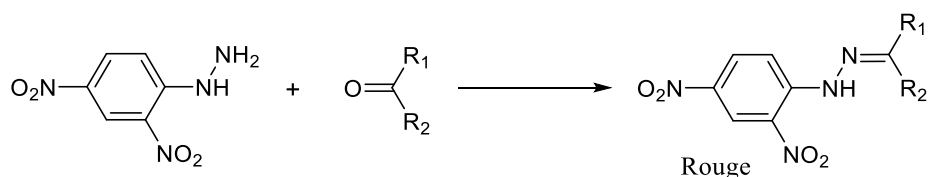
Le test à l'iodoforme est couramment utilisé pour détecter la présence de méthylcétone et d'alcool secondaire méthylyé y compris l'éthanol et l'éthanal. Lors de l'ajout de  $I_2$  (dans une solution basique), l'alcool est oxydé en cétone qui réagit ensuite pour produire l'ion carboxylate et un précipité jaune, de iodoforme ( $CHI_3$ ). Noter que l'addition d'iode sur une liaison alcène ne se produit pas sous ces conditions.



La solution iodée présente généralement une couleur brun-rouge qui se décolore au fur et à mesure de l'évolution de la réaction permettant à la couleur jaune de l'iodoforme d'apparaître. En outre,  $I_2$  oxyde tous les alcools primaires et aldéhydes en acides carboxyliques ainsi que les alcools secondaires en cétone.

### 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH)

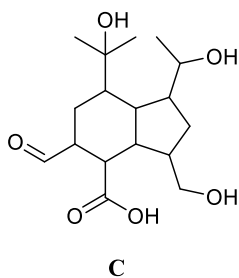
Le DNPH (également appelé réactif de Brady) est utilisé pour détecter la présence d'aldéhydes et de cétones, ce qui est affirmé par la présence d'un précipité rouge. L'équation de la réaction qui se produit est la suivante:



### Identification des groupes fonctionnels

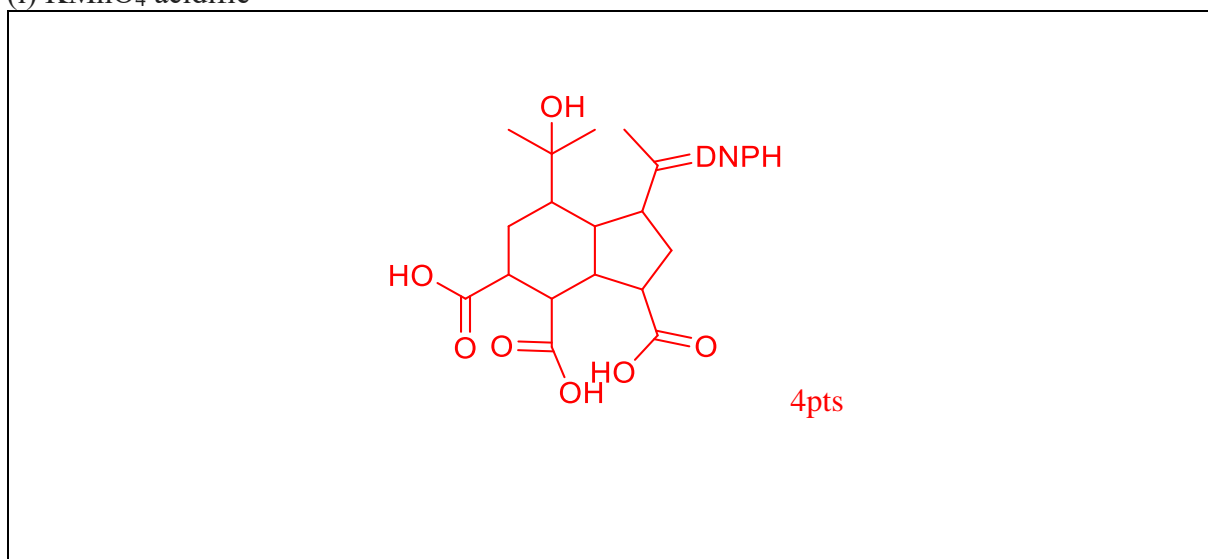
Les tests qualitatifs ci-dessus peuvent être utilisés en association pour élucider les groupes fonctionnels présents dans un composé.

d) Un échantillon du composé **C** a été oxydé, suivi d'un traitement avec du DNPH.

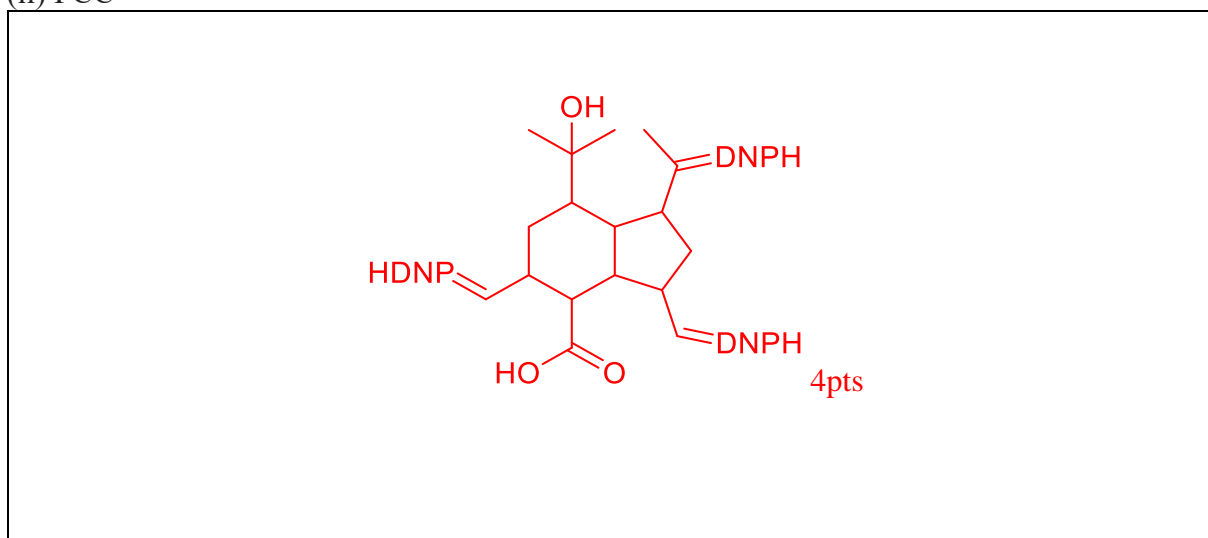


Dessiner le produit final si **C** a été oxydé d'abord en utilisant chacun des trois réactifs suivants et puis traité avec du DNPH. Pour simplifier, vous pouvez écrire DNPH sur les sites où il réagit au lieu de dessiner la structure complète du produit obtenu. Une structure partielle a été dessinée pour vous.

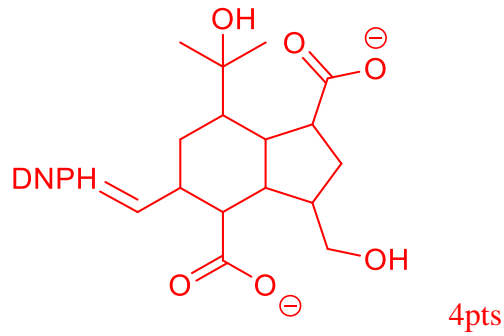
(i)  $\text{KMnO}_4$  acidifié



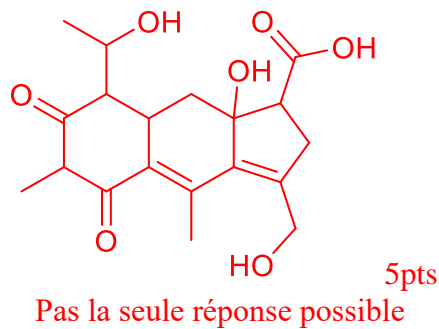
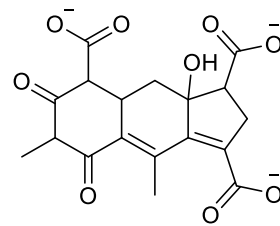
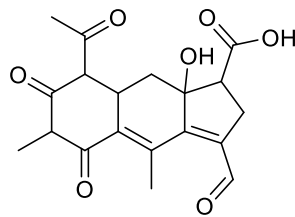
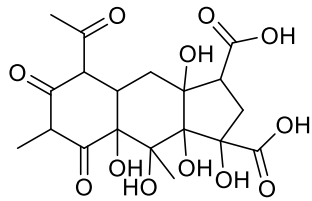
(ii) PCC



(iii)  $I_2 / NaOH$



- e) Un composé **D** inconnu a été traité avec chacun des trois réactifs susmentionnés, donnant les composés indiqués ci-dessous. Le traitement avec le réactif de Tollens n'a montré aucun changement, mais un précipité rouge a été obtenu avec DNPH. Suggérez la structure du composé original **D**. Une structure partielle a été dessinée pour vous.







NOM :

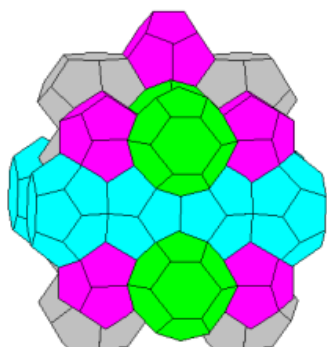
Prénom :

Lycée :

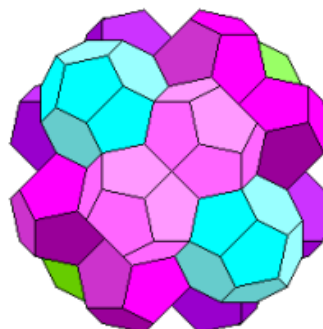
### Problème III : Clathrates

3a	3b	3c	3d	3e	3f	3g	3h	3i	Total Problème III
2	4	3	3	3	3	3	2	2	25

L'eau peut former une série de structures en cage, appelées des clathrates, qui peuvent contenir des petites molécules. Un exemple courant est l'hydrate de méthane  $(\text{CH}_4)_x(\text{H}_2\text{O})_y$  qui peut exister sous deux formes : les clathrates de structure I et II.



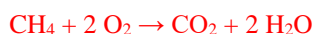
*Clathrate de structure I*



*Clathrate de structure II*

Les hydrates de méthane sont une source de méthane potentielle pour satisfaire nos besoins en gaz naturel. De grandes réserves d'hydrates de méthane ont été trouvées au fond du lac Baïkal, en Russie.

- a) Écrire l'équation pondérée de la combustion du méthane en présence d'un excès d'oxygène.



2pts

Un échantillon de 100 g d'hydrate de méthane, sous forme d'un clathrate de structure II  $(\text{CH}_4)_x(\text{H}_2\text{O})_y$ , est brûlé dans une enceinte scellée, en présence d'un excès d'oxygène. Après refroidissement des produits de réaction, on récupère 116,92 g d'eau dans l'enceinte et le gaz, après réaction avec de l'eau de chaux (solution de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), donne 84,73 g de  $\text{CaCO}_3$ .

b) Déterminer la formule empirique de l'hydrate de méthane de structure II.

$n \text{ CH}_4 = n \text{ CO}_2 = n \text{ CaCO}_3 = 84,73 \text{ g} / 100,09 \text{ g mol}^{-1} = 0,847 \text{ mol}$  1pt  
 $n \text{ H}_2\text{O} = 116,92 \text{ g} / 18,016 \text{ g mol}^{-1} = 6,49 \text{ mol}$  1pt  
 $(\text{CH}_4)_x (\text{H}_2\text{O})_y + 2x\text{O}_2 \rightarrow x\text{CO}_2 + (2x + y) \text{H}_2\text{O}$   
Donc  $x = 0,847 \text{ mol}$  et  $2x + y = 6,49 \text{ mol}$   
Donc  $y = 6,49 - (2 \times 0,847) = 4,80 \text{ mol}$   
Exprimé sous forme d'entiers:  $x = 3, y = 17$  2pts

c) La formule moléculaire de cet hydrate est de 2835,18 g/mol. Déterminer la formule moléculaire de l'hydrate de méthane de structure II.

$(\text{CH}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{17} M = 354,40 \text{ g mol}^{-1}$   
donc  $2835,18 \text{ g mol}^{-1} / 354,40 \text{ g mol}^{-1} = 8$   
La formule moléculaire est  $(\text{CH}_4)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{136}$  3pts

d) On estime qu'il y a  $6,67 \times 10^{11} \text{ kg}$  de méthane au fond du lac Baïkal. Déterminer le volume que ce gaz occuperait s'il s'échappait du lac pendant l'hiver, à  $-19,0 \text{ }^\circ\text{C}$  sous une pression de 1,0 bar.

$n \text{ CH}_4 = 6,67 \times 10^{14} \text{ g} / 16,04 \text{ g mol}^{-1} = 4,16 \times 10^{13} \text{ mol}$   
 $V = nRT / p = 4,16 \times 10^{13} \text{ mol} \times 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 254 \text{ K} / 1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$   
 $= 8,78 \times 10^{11} \text{ m}^3$  3pts

Le méthane au fond du lac Baïkal se trouve sous forme de clathrate de structure I, dont la formule est  $(\text{CH}_4)_8(\text{H}_2\text{O})_{46}$ .

- e) Déterminer le pourcentage en masse de méthane dans cet hydrate de méthane.

$$\begin{aligned} \text{\% en masse de méthane dans l'hydrate de méthane} &= \\ (8 \times 16,04) \text{ g mol}^{-1} / 957,07 \text{ g mol}^{-1} & \\ = 13,4\% & \end{aligned} \quad \text{3pts}$$

- f) Sur base de la question d) et e), déterminer la masse d'hydrate de méthane qui se trouve au fond du lac Baïkal.

$$\text{Masse de méthane hydraté de Baïkal} = 6,67 \times 10^{14} \text{ g} / 0,134 = 4,98 \times 10^{15} \text{ g} \quad \text{3pts}$$

- g) La masse volumique des cristaux d'hydrate de méthane est de  $0,95 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Calculer le volume de cristaux au fond du lac Baïkal.

$$\begin{aligned} \text{Volume de méthane hydraté} &= 4,98 \times 10^{15} \text{ g} / 0,95 \text{ g cm}^{-3} & \text{3pts} \\ &= 5,24 \times 10^{15} \text{ cm}^3 \text{ (ou } 5,24 \times 10^9 \text{ m}^3) \end{aligned}$$

La maille élémentaire est la plus petite unité répétée au sein d'un cristal. La maille élémentaire pour l'hydrate de méthane de structure I est un cube qui contient 8 molécules de méthane et 46 molécules d'eau.

- h) Quelle est la masse d'une maille élémentaire ?

$$\begin{aligned} \text{Masse d'une maille élémentaire} &= 957,07 \text{ g mol}^{-1} / 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} & \text{2pts} \\ &= 1,59 \times 10^{-21} \text{ g} \end{aligned}$$

- i) En utilisant la masse volumique de l'hydrate de méthane ( $0,95 \text{ g cm}^{-3}$ ), calculer la longueur du côté de sa maille élémentaire.

$$\begin{aligned} \text{Volume de la maille} &= 1,59 \times 10^{-21} \text{ g} / 0,95 \text{ g cm}^{-3} = 1,67 \times 10^{-21} \text{ cm}^3 & \text{1pt} \\ \text{Longueur du bord de la maille} &= (1,67 \times 10^{-21} \text{ cm}^3)^{1/3} = 1,19 \times 10^{-7} \text{ cm} & \text{1pt} \end{aligned}$$



NOM :

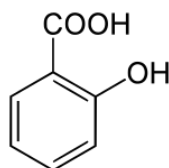
Prénom :

Lycée :

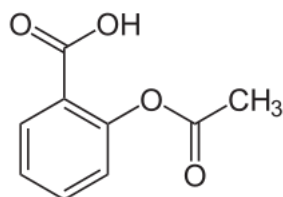
## Problème IV : L'acide acétylsalicylique

4a	4b	4c1	4c2	4c3	4d	4e	4f1	4f2	Total Problème IV
2	2	2	4	3	2	4	5	3	27

Extrait d'un article scientifique : «Célèbre pour ses propriétés antiseptiques et antalgiques, l'acide salicylique l'était aussi pour les terribles brûlures d'estomac qu'il infligeait. L'aspirine restreignit cette agressivité mais ne la supprima pas : l'aspirine solide irrite la muqueuse gastrique. C'est d'ailleurs pour éviter tout contact prolongé entre l'acide acétylsalicylique solide et la muqueuse que les laboratoires ont travaillé à diverses formulations de l'aspirine». La formule semi-développée de l'acide salicylique,  $C_7O_3H_6$ , (masse molaire moléculaire =  $138,13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) est :



Celle de l'acide acétylsalicylique,  $C_9O_4H_8$ , (masse molaire moléculaire =  $180,17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) est :



La solubilité de l'acide acétylsalicylique dans l'eau est de  $3,4 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$  ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Pour simplifier l'écriture, on notera par HA la formule de l'acide acétylsalicylique.

Un comprimé d'aspirine simple contient 500 mg d'acide acétylsalicylique. Il est agité dans un verre avec  $50 \text{ cm}^3$  (mL) d'eau et la solution obtenue ( $V = 50 \text{ cm}^3$ ) a un pH de 2,6.

- a) Calculer la masse d'acide acétylsalicylique que l'on peut effectivement dissoudre dans  $50 \text{ cm}^3$  (mL) d'eau.

$$m(\text{HA}_{\text{dissous}}) : 3,4 \text{ g L}^{-1} \times 0,050 \text{ L} = 0,17 \text{ g}$$

2pts

- b) Le comprimé est-il tout à fait soluble dans le verre d'eau ? Sinon, calculer ce qu'il reste comme masse non soluble.

Le comprimé n'est pas tout à fait soluble. Masse non dissoute :  $0,500 \text{ g} - 0,17 \text{ g} = 0,33 \text{ g}$  2pts

- c) 1. Ecrire la réaction de l'acide acétylsalicylique (HA) avec l'eau :



2pts

2. A partir de la mesure du pH, établir par calcul si la réaction de l'acide HA avec l'eau est partielle ou complète (quantitative).

D'après (1),  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$  et comme  $\text{pH} = 2,6$ ,  $[\text{A}^-] = 1 \times 10^{-2,6} \text{ mol L}^{-1}$   
 $[\text{HA}]_{\text{initiale}} (\text{solution saturée}) = 3,4 \text{ g L}^{-1} / 180,17 \text{ g mol}^{-1} = 0,0189 \text{ mol L}^{-1}$   
Comme  $1 \times 10^{-2,6} \text{ mol L}^{-1} = 0,00251 < 0,0189$ , la réaction (1) est partielle

1pt

1pt

2pts

3. Montrer, par calcul, que la valeur du  $\text{p}K_a$  de l'acide acétylsalicylique correspond bien à celle qui est mentionnée dans la table des constantes d'acidité et des  $\text{p}K_a$  figurant à la fin du problème.

D'après c.2 ci-dessus, HA est un acide faible :  $\text{pH} = : 1/2 \text{p}K_a - 1/2 \log [\text{HA}]_0$ ,  
soit  $2,6 = 1/2 \text{p}K_a - 1/2 \log 0,0189$ , d'où :  
 $\text{p}K_a = 3,48$  et  $K_a = 3,3 \times 10^{-4}$   
On peut aussi calculer  $K_a$  et  $\text{p}K_a$  à partir de la relation de la constante d'équilibre

2pts

1pt

Pour éviter les inconvénients de l'aspirine, on vend des poudres moins agressives contenant non plus de l'acide acétylsalicylique mais de l'acétylsalicylate de sodium et du bicarbonate (hydrogénocarbonate) de sodium. En France, une de ces préparations est vendue sous le nom Catalgine. Dans les concentrations utilisées, l'hydrogénocarbonate (bicarbonate) de sodium et l'acétylsalicylate de sodium sont totalement solubles dans l'eau. Pour simplifier l'écriture, on notera par NaA, l'acétylsalicylate de sodium. Lorsqu'un sachet de Catalgine porte l'indication « Catalgine 0,50 g », cela signifie que le principe actif a été fabriqué par réaction complète (quantitative) de 0,50 g l'acide acétylsalicylique avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH).

d) Ecrire l'équation entre l'acide acétylsalicylique (HA) et l'hydroxyde de sodium :



2pts

e) Comme un sachet de « Catalgine 0,50 g » contient 0,80 g d'un mélange d'acétylsalicylate de sodium et d'hydrogénocarbonate de sodium, calculer la quantité de matière et la masse d'acétylsalicylate de sodium (masse molaire moléculaire = 202,15 g mol<sup>-1</sup>)

$$n(\text{NaA}) = 0,50 \text{ g} / 180,17 \text{ g mol}^{-1} = 0,00278 \text{ mol}$$

2pts

$$m(\text{NaA}) = 0,00278 \text{ mol} \times 202,15 \text{ g mol}^{-1} = 0,562 \text{ g}$$

2pts

Par dissolution d'un sachet de « Catalgine 0,50 g » dans un demi-verre d'eau déminéralisée, on obtient une solution S dont le pH est égal à 8,3.

f) 1. Montrer que, dans la solution S, le principe actif, à savoir l'acide acétylsalicylique, HA, n'est pas une espèce prédominante.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \rightarrow \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 1 \times 10^{-3,5} / 1 \times 10^{-8,3} = 6,3 \times 10^4$$

5pts

On voit que l'espèce A<sup>-</sup> est largement prédominante par rapport à l'espèce HA.

2. Quelles sont les 3 espèces prédominantes, en excluant l'eau ?



3pts

D'après les calculs précédents, n(A<sup>-</sup>) = 0,00278 mol ; n(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) = 0,00284 mol et n(Na<sup>+</sup>) est égal à la somme n(A<sup>-</sup>) + n(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) = 0,00561 mol.