LYCEE BILINGUE DE BANGANGTE					BP : 259 Bangangté
EXAMEN :	**BACCALAUREAT BLANC N°3**	SERIE :	**C&D**	SESSION :	**Mai 2019**
EPREUVE :	**CHIMIE**	COEF:	**2**	DUREE :	**3 heures**

EXERCICE 1 : CHIMIE ORGANIQUE / 6 points

1. L'oxydation ménagée d'un **alcool ramifié** (**A)** à **5** atomes de carbone conduit à un composé (**B)**.
(**B)** est sans action sur la liqueur de Fehling mais donne un précipité jaune en présence de 2,4-DNPH.

1.1. Déduire de ces données les formules semi-développées et les noms de (**A)** et (**B)**. Préciser la classe de l'alcool (**A)**. **0,75pt**

1.2. Cet alcool (**A)** réagit avec un acide carboxylique (**D)** pour donner un composé (**E)**.

1.2.1. Quelle nom donne t-on à cette réaction ? Préciser deux de ses caractéristiques ? **0,5pt**

1.2.2. Citer deux méthodes permettant d'augmenter le rendement de cette réaction. **0,5pt**

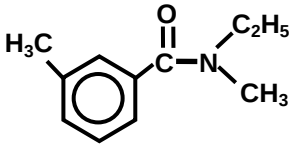
1.3. L'action de la soude (**NaOH**) sur le composé (**E)** (saponification), redonne l'alcool (**A)** et le dérivé sodé de l'acide (**D)**. La masse molaire de ce dérivé sodé cristallisé est **82 g.mol^{-1}**.

1.3.1. Quelle est la formule semi-développée et le nom de l'acide (**D)** ? **0,5pt**

1.3.2. Ecrire l'équation bilan de la réaction de la question **1.2)** et nommer le composé (**E)**. **0,5pt**

Données : $\mathbf{M_H}$ = 1 g.mol^{-1} ; $\mathbf{M_C}$ = 12 g.mol^{-1} ; $\mathbf{M_O}$ = 16 g.mol^{-1} ; $\mathbf{M_{Na}}$ = 23 g.mol^{-1}.

2. La formule semi-développée d'une molécule **(F)** est représentée ci-contre. La molécule **(F)** peut être préparée en utilisant **l'acide 3-méthylbenzoïque, le chlorure de thionyle ($SOCl_2$)** et **une amine.**



2.1. Donner la formule, le nom et la classe de l'amine. **0,5pt**

2.2. Ecrire les équations-bilans des réactions correspondant à cette préparation. **0,5pt**

2.3. Donner le nom de la molécule **(F)** en nomenclature officielle. **0,25pt**

3. La sérine (**Ser**) est un acide α-aminé de formule semi-développée **HO-CH$_2$-CH(NH$_2$)-COOH**. En solution dans l'eau, il est presque exclusivement sous forme d'un amphion (ou zwitterion).

3.1. Donner son nom en nomenclature systématique. Cette molécule est-elle chirale ? Pourquoi ? **0,5pt**

3.2. Donner les configurations **D** et **L** de la sérine en représentation de Fischer. **0,25pt**

3.3. Qu'est-ce qu'un zwitterion ? Ecrire les équations-bilan montrant le caractère ampholyte du zwitterion issu de la sérine. **0,75pt**

3.4. On prépare un dipeptide dans lequel une liaison s'établit entre le groupe carboxyle de la sérine et le groupe aminé de la glycine (**Gly**) ; acide α-aminé de formule : **H -CH(NH$_2$)-COOH**
Donner la formule semi-développée et le nom de ce dipeptide ; puis indiquer, par un encadrement en pointillé, la liaison peptidique dans cette molécule. **0,5pt**

EXERCICE 2 : ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE / 5 points

Données :
- Toutes les expériences sont faites à la température constante de **25°C**, température à laquelle **pKe = 14**.
- On néglige dans tout ce qui suit les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.
- Une monobase **B** est considérée faiblement ionisée dans l'eau, si son coefficient d'ionisation **α** avec l'eau est inférieure ou égal à **5x10^{-2}**.

Partie 1 :

Pour préparer trois solutions aqueuses **(S_1)**, **(S_2)** et **(S_3)** de même concentration molaire $\mathbf{C_0 = 10^{-1}\ mol.L^{-1}}$, on dissout respectivement trois monobases **B_1**, **B_2**, et **B_3** dans l'eau pure.

Les résultats de la mesure du **pH** de chacune des solutions préparées sont consignés dans le tableau ci-contre :

Solution	**(S_1)**	**(S_2)**	**(S_3)**
pH	**11,4**	**11,1**	**13,0**

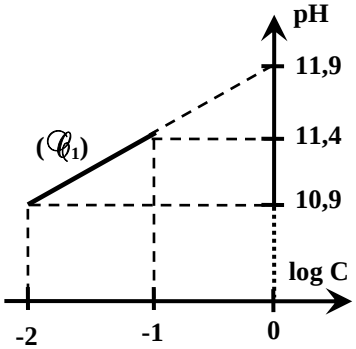


Figure 1 :

1.1. Montrer que **B_1** et **B_2** sont deux bases faibles alors que **B_3** est une base forte. **0,5pt**

1.2. La mesure du **pH** au cours de la dilution de **(S_1)** pour des valeurs de la concentration **C** allant de **10^{-2} mol/L** à **10^{-1} mol/L**, a permis de tracer la courbe **($\mathscr{C}_1$)** de la **figure 1**.

1.2.1. En utilisant l'expression de $\alpha = \frac{[HO^-]}{C}$, vérifier que la base **B_1** est faiblement ionisée dans l'eau. **0,5pt**

1.2.2. En précisant l'approximation utilisée, établir la relation qui lie le **pH** à **logC** et montrer qu'elle s'écrit sous la forme **pH = a log C + b** ; identifier les constantes **a** et **b**. **0,75pt**

1.2.3. Calculer la valeur du **pKa_1** du couple **B_1H^+ / B_1**. **0,25pt**

t.me/KamerHighSchool

Partie 2 :

A un même volume V_{B2} = **10 mL** de **(S_2)** et V_{B3} = **10 mL** de **(S_3),** on ajoute progressivement et séparement une solution d'acide nitique HNO_3 (**acide fort**) de concentration C_A. La mesure du pH, après chaque ajout d'un volume V_A de la solution acide, a permis de tracer dans chaque cas la courbe **pH = f(V_A).**

Les courbes **($\mathscr{C}_2$)** et **($\mathscr{C}_3$)** obtenues sont représentées sur la **figure 2** ci-dessous.

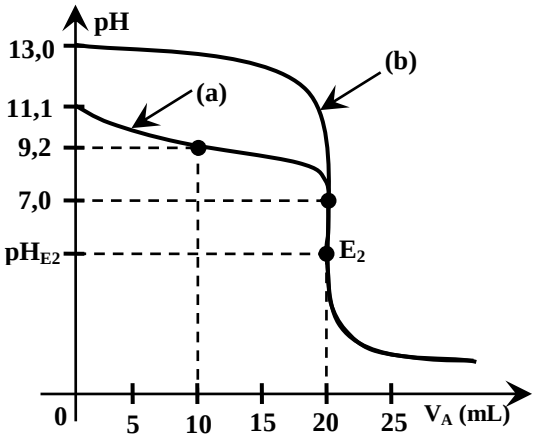


Figure 2 :

2.1.

2.1.1. Identifier la courbe **($\mathscr{C}_3$)** qui correspond à l'évolution du pH du mélange réactionnel entre **(S_3)** et la solution d'acide nitrique. **0,25pt**

2.1.2. Définir l'équivalence acido-basique et déduire la valeur de C_A. **0,5pt**

2.2.

2.2.1. En exploitant la courbe **($\mathscr{C}_2$),** déterminer la valeur de pKa_2 du couple B_2H^+ / B_2 et vérifier que B_2 est une base plus faible que B_1. **0,5pt**

2.2.2. Ecrire l'équation de la réaction entre B_2 et l'acide nitrique. **0,25pt**

Montrer que cette réaction est presque totale. **0,25pt**

2.3.

2.3.1. Montrer, sans faire de calcul que la solution obtenue à l'équivalence au point E_2 est acide. **0,25pt**

2.3.2. Calculer pH_{E2} du mélange obtenu à l'équivalence sachant que le **pH** dans ces conditions s'écrit : $pH = \frac{1}{2}(pKa_2 - \log C)$; où **C** est la concentration de l'acide B_2H^+ à l'équivalence. **0,5pt**

2.4. Si les dosages des bases B_2 et B_3 avaient été colorimétriques, quels seraient, parmi les indicateurs colorés ci-dessous, les plus appropriés pour chacun de ces dosages ? Justifier. **0,5pt**

- Bleu de bromothymol : [**6,0 – 7,6**] ; Phénolphtaléine : [**8,2 – 10,0**] ;
- Hélianthine : [**3,1 – 4,4**] ; Rouge de chlorophénol : [**4,8 – 6,4**].

EXERCICE 3 : CHIMIE GENERALE / 4 Points

1. Répondre par **Vrai** ou **Faux** aux affirmations suivantes : **0,25x2 = 0,5pt**

1.1. L'état fondamental d'un atome est celui où il possède la plus grande énergie.

1.2. Quand un atome absorbe un photon, il peut passer à un niveau d'énergie supérieur.

2. Les niveaux d'énergie quantifiés de l'atome d'hydrogène sont donnés par : $E_n = -\frac{E_0}{n^2}$; où **n** est un entier naturel non nul et E_0 = **13,6 eV**. Cet atome peut passer d'un niveau **n** d'énergie E_n à un niveau **m** d'énergie E_m.

On donne : h = 6,62x10^{-34}J.s ; C = 3x10^8 m/s ; 1eV = 1,6x10^{-19} J.

2.1. Expliquer le qualificatif « **quantifié** » attribué à l'énergie d'un atome d'hydrogène. **0,25pt**

2.2. Nommer le passage de l'atome d'hydrogène d'un niveau **n** à un niveau **m**. **0,25pt**

2.3. Décrire brièvement le spectre obtenu dans chacun des cas suivants : $n > m$ et $n < m$. **0,25x2 = 0,5pt**

2.4. On considère le passage de l'atome d'hydrogène du niveau **m** au niveau **n** tels que $m > n$.

Montrer que la longueur d'onde λ_{mn} de la radiation correspondante à cette transition s'écrit : $\frac{1}{\lambda_{mn}} = \frac{1}{\lambda_0}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$;

où λ_0 est une constante. Déterminer la valeur de λ_0. **0,75pt**

2.5. On considère le passage de l'atome d'hydrogène d'un niveau **m** vers **n** et **n** vers **p** avec $m > n > p$.

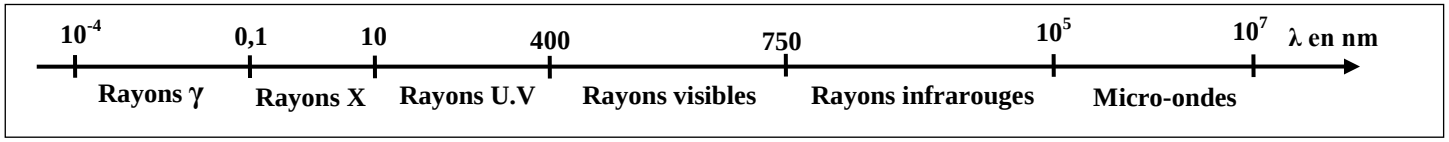
2.5.1. Etablir la relation liant λ_{mp} en fonction de λ_{mn} et λ_{np}. **0,5pt**

2.5.2. Application : la longueur d'onde λ_{4-2} = **487 nm** ; λ_{3-2} = **657 nm ; déduire** λ_{4-3}. **0,5pt**

2.6. On considère l'atome d'hydrogène à l'état fondamental. On l'excite par une radiation monochromatique dont l'énergie du photon est **W.**

2.6.1. Décrire sans calcul ce qui se passe si $W > E_0$. **0,25pt**

2.6.2. Calculer la longueur d'onde maximale λ_{max} de la radiation d'énergie **W** pour laquelle l'atome d'hydrogène se trouve dans un état ionisé. Préciser le domaine spectral de cette radiation parmi les domaines suivants : **0,5pt**



EXERCICE 4 : CARACTERE EXPERIMENTAL / 5 points

A la date **t = 0**, on dispose de dix erlenmeyers, contenant chacun **0,1 mol** d'acide propanoïque et **0,2 mL** d'acide sulfurique concentré, puis on complète le volume de chaque mélange à la valeur **V = 10 mL** avec de l'éthanol.
Les erlenmeyers sont surmontés chacun d'un tube capillaire, et sont placés dans un bain-marie maintenu à une température constante **θ = 80°C** selon le schéma de la **figure 3** ci-dessous :

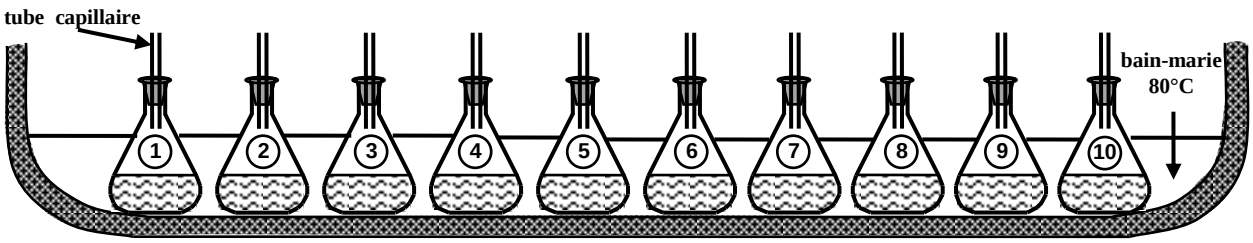


Figure 3 :

La réaction qui se produit a pour équation : $C_2H_5\text{-}COOH + CH_3\text{-}CH_2OH \rightleftharpoons C_2H_5\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + H_2O$
A une date **t** donnée, on retire un erlenmeyer du bain-marie dans l'ordre de **1** à **10**, que l'on place immédiatement dans un bain d'eau glacée.
Puis, on dose rapidement la quantité d'acide restant par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 4\ mol.L^{-1}$. Soit V_B le volume de soude versé à l'équivalence.

4.1. A la température du milieu réactionnel il se forme des vapeurs qui peuvent créer une surpression à l'intérieur de l'erlenmeyer. C'est pour cette raison qu'on ne le bouche pas et on le surmonte d'un tube capillaire.
Identifier les rôles du tube capillaire parmi les propositions suivantes : **0,25x2 = 0,5pt**
a) permet de laisser le mélange réactionnel au contact de l'air libre afin d'éviter tout risque d'explosion ;
b) permet de rendre la réaction totale ;
c) permet de condenser les vapeurs d'ester formées et d'empêcher que l'un des constituants du mélange réactionnel ne s'échappe.

4.2. Pourquoi place t-on l'erlenmeyer dans le bain d'eau glacée ? Comment appelle-t-on cette opération ? **0,5pt**

4.3. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'acide propanoïque avec la soude. **0,25pt**

4.4. Sachant qu'il faut **1,8 mL** de solution de soude pour réagir avec **0,2 mL** d'acide sulfurique :

4.4.1. Montrer que la concentration C_A de l'acide propanoïque présent à la date **t** dans le mélange a pour expression : $C_A = 400\ (V_B - 1{,}8x10^{-3})$ avec V_B exprimé en **L**. **0,75pt**

4.4.2. En déduire que la concentration **C** de l'ester à la date **t** a pour expression : $C = 10 - 400\ (V_B - 1{,}8x10^{-3})$. **0,5pt**

4.5. Le tableau ci-dessous donne le volume V_B de soude à différentes dates :

t (min)	10	20	30	40	50	60	70	80	100	120
V_B ($x10^{-3}$L)	21,8	19,3	17,3	16,0	14,8	14,1	13,6	12,8	12,0	11,8
C ($mol.L^{-1}$)										

4.5.1. Calculer la concentration **C** de l'ester à la date **t** et compléter le tableau du document annexe à remettre avec la copie **;** puis tracer sur le document annexe, la courbe **C = f (t)**. **1,5pt**
Echelle : en abscisse : 1 cm ⟷ 10 min ; **en ordonnée :** 1 cm ⟷ 1 $mol.L^{-1}$.

4.5.2. Définir la vitesse moyenne d'apparition de l'ester entre les instants t_1 et t_2. **0,25pt**
Déterminer cette vitesse pour $t_1 = 30$ **min** et $t_2 = 70$ **min**. **0,25pt**

4.6. On reprend la même étude dans les mêmes conditions mais à des températures $\theta_1 > \theta$ **et** $\theta_2 < \theta$.
Tracer les allures des graphes **C = g(t)** et **C = h(t)** respectivement pour les températures $\theta_1 = 100°$ **C** et $\theta_2 = 60°C$ dans le même repère qu'en **4.5.1**). Justifier ces allures. **0,25x2 = 0,5pt**

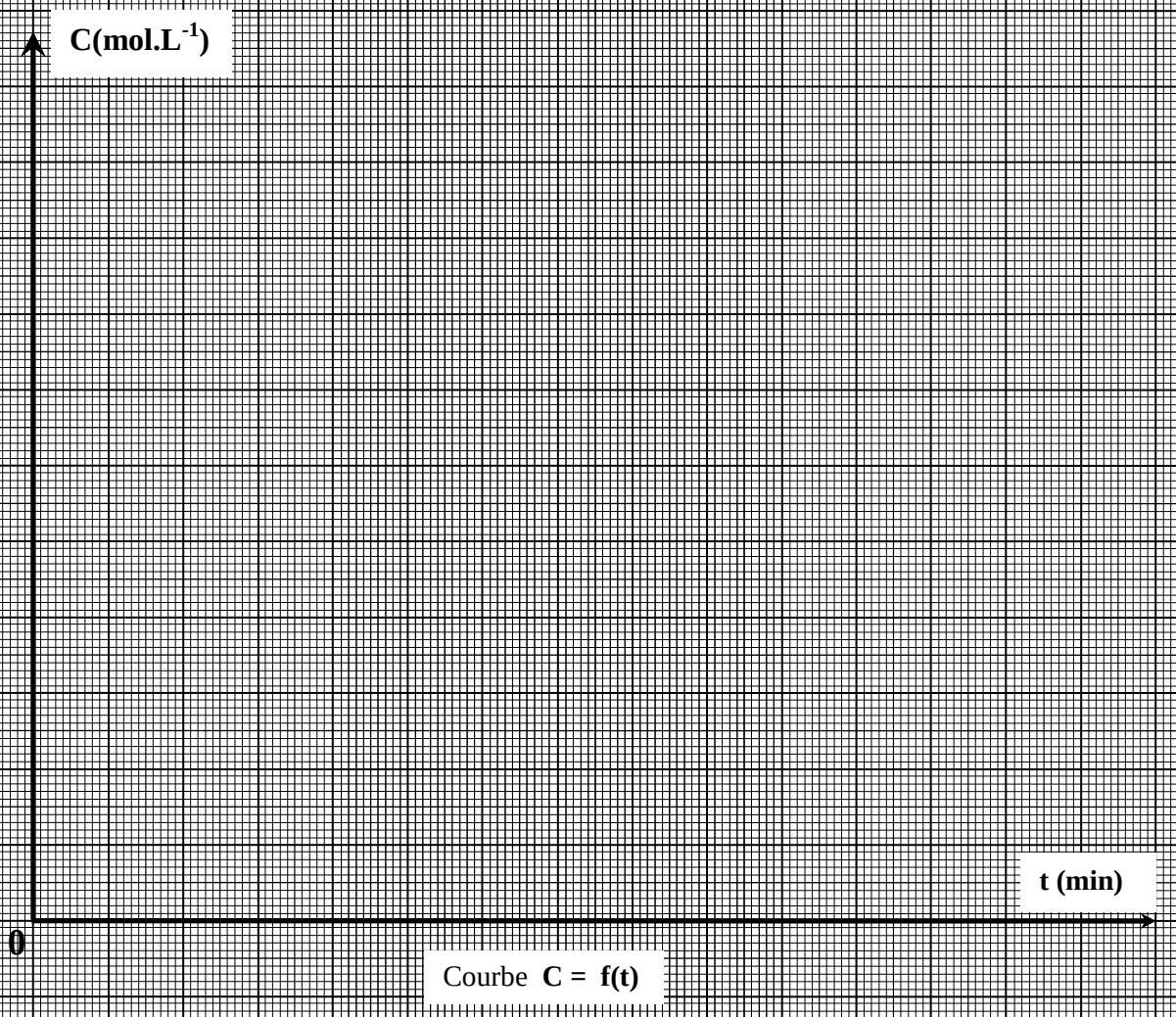
t.me/KamerHighSchool

DOCUMENT ANNEXE A REMETTRE AVEC LA COPIE

Série : …… N° anonymat : ……..

t (min)	10	20	30	40	50	60	70	80	100	120
V_B ($x10^{-3}$L)	21,8	19,3	17,3	16,0	14,8	14,1	13,6	12,8	12,0	11,8
C ($mol.L^{-1}$)										

Tableau à compléter :



Courbe **C = f(t)**

t.me/KamerHighSchool