

ÉPREUVE DE SÉLECTION RÉGIONALE

ACADEMIE : AIX-MARSEILLE

Date : 22 Janvier 2020

Durée de l'épreuve : 2h00



Note à l'attention des candidats :

- Ce questionnaire comporte 15 pages. Ne pas dégrafer le sujet.
 - Il est demandé aux candidats de faire des réponses courtes en justifiant si nécessaire par des calculs, des expressions littérales ou explications succinctes.
 - Les différentes parties sont indépendantes.
 - La calculatrice est autorisée.
 - **Un point par question** .
- 0,25 par erreur ou oubli d'unité.

NOM :

Prénom :

Lycée :

PARTIE A : La synthèse organique ou la chimie au service de l'être humain.

Document 1

30 % des molécules sont dites « identiques naturels ». Elles sont synthétisées à l'identique de celles fournies par la nature, dont l'extraction à partir de leurs sources peut être coûteuse ; de plus, elles ne sont pas toujours présentes en grande quantité dans le milieu naturel. Ces molécules peuvent être synthétisées à partir de précurseurs fossiles issus de la pétrochimie, ou issues, si c'est possible, de milieux naturels plus accessibles - on parle alors d'« hémisynthèse ». C'est le cas de la vanilline, principal arôme de la vanille, arôme le plus fabriqué dans le monde. L'extraction de cette molécule à partir des gousses de vanille étant très chère, il est possible de l'obtenir par hémisynthèse à partir du gaiacol (présent dans le bois de gaiac), de l'eugénol (extrait du clou de girofle) ou encore la lignine (un des constituants du bois).

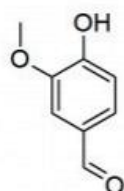
En modifiant un peu la molécule de vanilline, les chimistes ont fabriqué une nouvelle molécule : l'éthylvanilline, produit de synthèse dont le pouvoir aromatisant est 5 fois plus élevé que celui de la vanilline. De plus, le kilogramme d'éthylvanilline coûte deux fois moins cher que la vanilline de synthèse.

D'après La chimie enrichit nos assiettes.

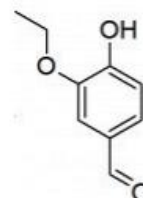
<https://www.mediachimie.org/ressource/la-chimie-enrichit-nos-assiettes>

1. Quelle est la différence entre la vanilline et l'éthylvanilline ?

2. Ecrire à partir des formules topologiques suivantes, les formules semi-développées de la vanilline et de l'éthylvanilline :



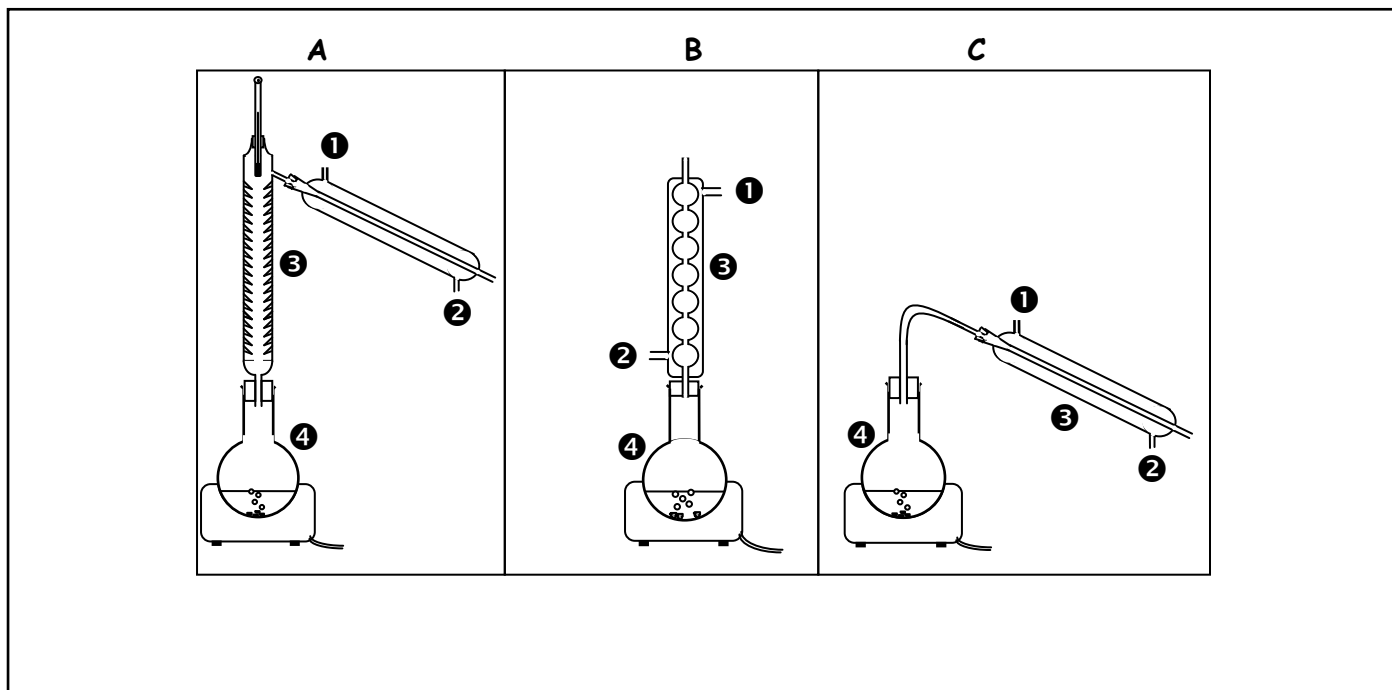
Vanilline



Éthylvanilline

3. Entourer, dans le cadre ci-dessus les groupes caractéristiques présents dans ces deux molécules.
4. Quelles sont les quatre étapes d'une synthèse organique ?

5. Parmi les schémas ci-dessous, choisir celui qui est utilisé lors de la première étape d'une synthèse :

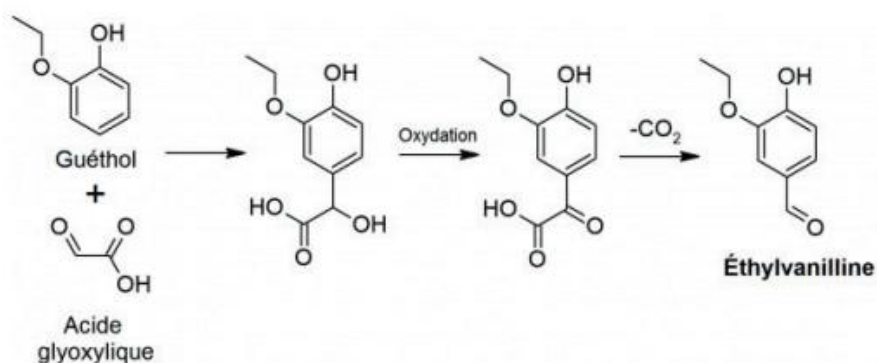


6. Indiquer son nom :

7. Légender les points ①, ②, ③, et ④ du schéma choisi :

Document 2

L'équation de la réaction de synthèse de l'éthylvanilline est représentée ci-dessous :



Le **rendement** d'une synthèse est défini comme étant le rapport de la masse de produit obtenue par la masse théorique obtenue si la réaction avait été totale.

d'après : <https://www.phytochemia.com>

8. Le produit brut d'éthylvanilline obtenu par la synthèse décrite dans le document 2 est une poudre blanche de masse de 1,5 g obtenue à partir de 2,1 g de guéthol, l'acide glyoxylique étant en excès. Données : Masse molaire de l'éthylvanilline : 166 g.mol^{-1} , guéthol : 138 g.mol^{-1} . Calculer le rendement de cette synthèse :

Document 3

Après avoir synthétisé de l'éthylvanilline, un chimiste veut identifier et vérifier la pureté de son produit brut de synthèse. Il utilise des techniques d'analyse chimique dont les résultats sont présentés ci-dessous.



Analyse dans l'acétate d'éthyle de trois dépôts A, B, C contenant de la vanilline pure ou de l'éthyle vanilline pure. Le troisième dépôt est le produit brut obtenu lors d'une synthèse de laboratoire.

Composé chimique	Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	Rapport frontal (R_f) dans l'acétate d'éthyle
vanilline	81,5	0,52
éthylvanilline	76 0	0,58

9. Nommer la technique utilisant les dépôts de composés chimiques :

10. Nommer l'autre technique d'analyse utilisée par le chimiste. Justifier :

11. Identifier, en justifiant, la nature de chaque dépôt A, B, C lorsque c'est possible :

12. Le produit brut de synthèse est-il pur? Justifier

13. Quelle étape supplémentaire le chimiste doit-il ajouter?

14. Nommer la méthode à utiliser pour isoler l'éthylvanilline :

PARTIE B : Au sujet des piles électrochimiques ...

Document 4

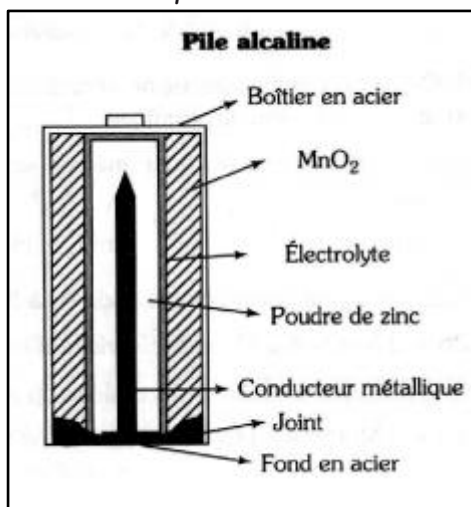
Les piles alcalines, les piles boutons, les batteries ont envahi notre vie de tous les jours. Elles apportent l'énergie électrique aux jouets, aux lampes torches, aux téléphones ou tablettes portables, aux véhicules automobiles...

90 % des piles sont des piles « alcalines ».

On trouve les « piles bâtons » cylindriques qui ont une anode constituée de zinc métallique (Zn) en poudre et d'un électrolyte gélifié contenant de l'hydroxyde de potassium (KOH). La cathode est constituée d'un mélange de dioxyde de manganèse (MnO_2), non conducteur, et de carbone graphite (C), conducteur électrique, le tout enserré dans un cylindre d'acier.

Les piles boutons comportent souvent un gel de zinc et de potasse (KOH) et de l'argent (Ag), puisque le mercure (Hg) est maintenant interdit.

On considère la pile alcaline bâton décrite dans le schéma et le tableau ci-dessous.



Anode	Réducteur	Poudre de zinc
	Collecteur	Tige métallique
Cathode	Oxydant	Dioxyde de manganèse MnO_2 + poudre de carbone
	Collecteur	Récipient en acier
Electrolyte		Solution aqueuse gélifiée d'hydroxyde de potassium

D'après : <https://www.mediachimie.org>. La question du mois : pourquoi ne faut-il pas jeter les piles ?

Document 5 : données physicochimiques

couple oxydoréducteur $\text{MnO}_{2(s)} / \text{MnO}(\text{OH})_{(s)}$,

couple oxydoréducteur $\text{ZnO}_{(s)} / \text{Zn}_{(s)}$,

potentiel standard à 25°C, $E_1^\circ = 0,78 \text{ V}$

potentiel standard à 25°C, $E_2^\circ = -0,76 \text{ V}$

15. Définir l'anode.

16. Définir la cathode.

17. Indiquer la polarité de la pile sur le schéma ci-dessous. Justifier :



18. Justifier les propriétés basiques de l'électrolyte de la pile alcaline décrite dans le document 4 :

On rappelle qu'en milieu basique les ions HO^- prédominent. Après avoir équilibré la $\frac{1}{2}$ équation électronique il faut donc ajouter autant d'ions HO^- à droite et à gauche afin de neutraliser les ions H^+ .

19. Ecrire la $\frac{1}{2}$ équation de réduction de MnO_2 en **milieu basique**.

20. Ecrire la $\frac{1}{2}$ équation d'oxydation de Zn en **milieu basique**.

21. En déduire l'équation bilan de la réaction de fonctionnement lorsque celle-ci débite un courant électrique.

22. Justifier le caractère spontané de la réaction chimique :

23. Expliquer pourquoi, dans la pile, le dioxyde de manganèse est mélangé à du carbone graphite.

On considère une pile alcaline constituée de 6,0 g de zinc en poudre et 8,0 g de dioxyde de manganèse (réactif limitant). Par définition, la capacité d'une pile est la charge électrique totale disponible dans celle-ci.

Données : Constante de Faraday : $F = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$.

Masses molaires en g.mol^{-1} : $M(\text{Mn}) = 54,9$; $M(\text{O}) = 16,0$.

24. Calculer la capacité de cette pile.

25. Trois piles précédentes sont associées en série pour alimenter une petite voiture électrique dont le fonctionnement nécessite un courant électrique d'intensité totale $I = 250 \text{ mA}$. Calculer la durée de fonctionnement maximale de l'association.

26. Pourquoi ne faut-il pas jeter les piles dans la nature ?

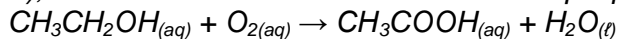
27. Citer un intérêt à leur recyclage.

PARTIE C : La chimie du vinaigre

Depuis l'Antiquité, les humains utilisent le vinaigre pour ses multiples propriétés : conserver, soigner, désinfecter, digérer les substances grasses... En cosmétique, par ses propriétés astringentes, il servait à nettoyer et tonifier la peau...

Document 6 : la fermentation acétique

En 1865, Louis Pasteur décrit une espèce bactérienne nommée *Acetobacter* présente dans le « plancton aérien » - plancton constitué de l'ensemble des animaux volants microscopiques, se laissant dériver dans les masses d'air, aussi transportée par la mouche du vinaigre. Cette bactérie participe, via des enzymes oxydoréductases, au processus de conversion de l'alcool du vin (éthanol) en acide acétique (ou acide éthanoïque), dont le bilan de la transformation chimique peut s'écrire :



(acetum = vinaigre en latin)

D'après : <https://www.mediachimie.org/node/2330>. Quelle est la chimie du vinaigre ?

28. Quel type de catalyse est décrite dans le document 6 ?

29. S'agit-il d'une catalyse homogène ou hétérogène ?

30. Nommer le type de réaction chimique qui conduit à l'acide acétique à partir de l'éthanol :

31. Pourquoi le vin doit-il être aéré pour être transformé en vinaigre ?

32. Vérifier l'équation bilan de la transformation chimique de la fermentation acétique à partir des $\frac{1}{2}$ équations électroniques. Données couples oxydoréducteurs : $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_{2(\text{aq})}/\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{(\text{aq})}$ et $\text{O}_{2(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

Document 7 : Degré alcoolique et degré d'acidité

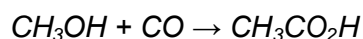
- Le degré alcoolique est le pourcentage volumique d'éthanol contenu dans le vin, autrement dit ce titre correspond au volume d'éthanol (exprimé en mL) contenu dans **100 mL** de vin.
- Le degré d'acidité est le pourcentage massique d'acide éthanoïque contenu dans le vinaigre, autrement dit, il s'agit de la masse d'acide éthanoïque en grammes contenue dans **100 g** de vinaigre.

33. La densité de l'éthanol est de 0,80. Données $M(H) = 1,0 \text{ g mol}^{-1}$, $M(C) = 12,0 \text{ g mol}^{-1}$, $M(O) = 16,0 \text{ g mol}^{-1}$. Masse volumique de l'eau : 1,0 g / mL pour tout le sujet.
Déterminer la quantité de matière d'éthanol contenue dans 10 mL de vin à 9°.

34. Prévoir le degré d'acidité du vinaigre obtenu (dont la densité est évaluée à 1,05), après que le vin à 9° a été totalement converti en vinaigre. On considèrera que le volume du milieu réactionnel est resté constant au cours de la transformation.

Document 8 : Le vinaigre blanc

Le vinaigre « blanc » vendu dans le commerce est très peu coûteux et a l'avantage de ne pas faire de taches. Industriellement, il est majoritairement obtenu par réaction entre le méthanol (CH_3OH) et le monoxyde de carbone (CO), à 180 °C sous 30 à 40 bars et en présence d'un catalyseur à base de rhodium et d'iode, selon le bilan :



La densité du vinaigre blanc est proche de 1,05.

Le degré d'acidité indiqué sur l'étiquette d'un vinaigre blanc commercial est égal à 8°.

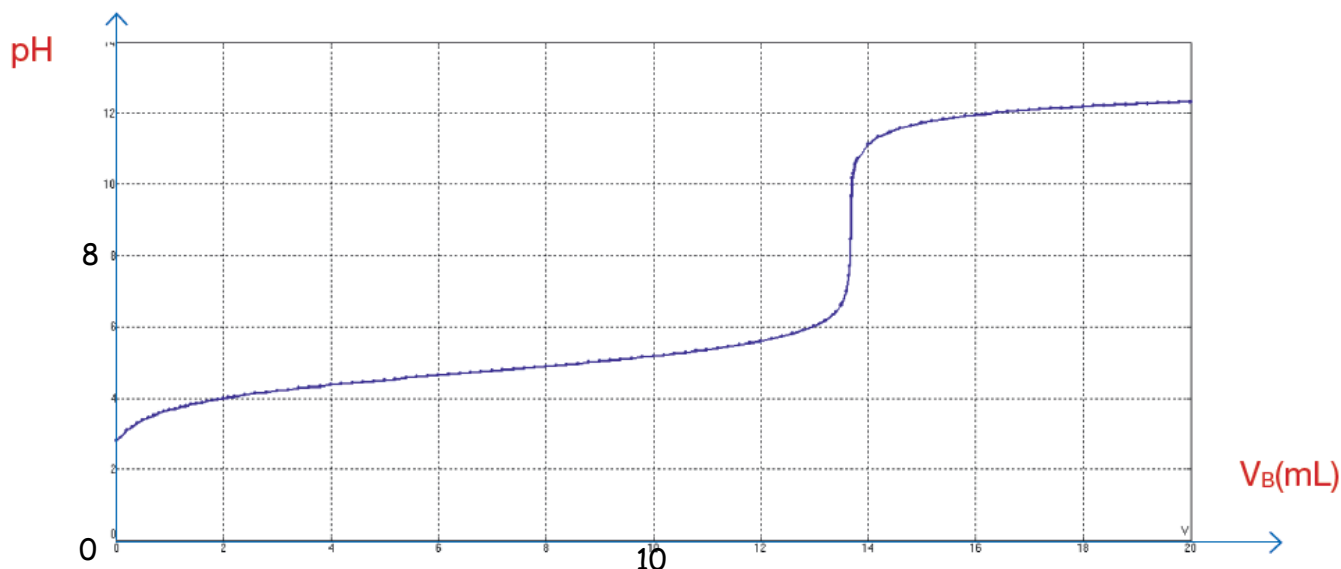
D'après Quelle est la chimie du vinaigre ?
<https://www.mediachimie.org/node/2330>

35. Établir la représentation de Lewis de l'acide éthanoïque.

36. Définir un acide au sens de Brønsted

37. En vous appuyant sur sa composition, montrer que le vinaigre présente des propriétés acides.

Document 9 : Courbe du dosage pH-métrique de $V_{\text{vinaigre dilué}} = 10,0 \text{ mL}$ de vinaigre blanc dilué au dixième par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 0,101 \text{ mol L}^{-1}$



38. Sur l'étiquette du flacon de solution d'hydroxyde de sodium figure le pictogramme ci-dessous. Préciser les mesures de sécurité à respecter :



39. Schématiser le montage du dosage en précisant la légende

40. Écrire l'équation bilan de la réaction support du dosage correspondant à la courbe du document 9.

41. Le pK_a du couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ vaut 4,75 à 25°C. Représenter le diagramme de prédominance de ce couple :

42. Quel composé du couple prédomine au début du dosage ? Justifier :

43. A quelle grandeur correspond le pH à la demi-équivalence ?

44. Déterminer la concentration en acide éthanoïque, C_a , dans le vinaigre blanc.

45. L'incertitude absolue sur la valeur de C_a est estimée $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ pour ce dosage.
Écrire le résultat de son calcul avec le nombre de chiffres significatifs adapté.

46. Calculer le degré d'acidité du vinaigre blanc dosé. $M(\text{H}) = 1,00 \text{ g/mol}$; $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g/mol}$;
 $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g/mol}$.

Document 10 : incertitudes

L'incertitude absolue, $U(^{\circ}\text{acidité})$, sur la valeur calculée du degré d'acidité est donnée par la formule :

$$U(^{\circ}\text{acidité}) = (^{\circ}\text{acidité en } \%) \times \sqrt{\left(\frac{U(C_a)}{C_a}\right)^2 + \left(\frac{U(M_{\text{acide éth}})}{M_{\text{acide éth}}}\right)^2 + \left(\frac{U(m_{\text{vinaigre}})}{m_{\text{vinaigre}}}\right)^2}$$

Avec : $U(M_{\text{acide éth}}) = 0,1 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$ et $U(m_{\text{vinaigre}}) = 1 \text{ g}$

47. Déterminer un encadrement du degré d'acidité

48. Comparer à la valeur indiquée par le fabricant.

Document 11 : Dosage par changement de couleur de l'acide acétique contenu dans le vinaigre

Des élèves doivent réaliser le dosage d'un vinaigre blanc, dilué au 1/10^{ème}, en utilisant le changement de teinte d'un indicateur coloré.

Dans le tableau ci-dessous sont indiquées les caractéristiques de quelques indicateurs colorés.

Indicateur coloré	Forme acide	Zone de virage	Forme basique
Hélianthine	Rouge	$3,1 < \text{pH} < 4,4$	Jaune
Rouge de méthyle	Rouge	$4,2 < \text{pH} < 6,2$	Jaune
Bleu de bromothymol	Jaune	$6,0 < \text{pH} < 7,6$	Bleu
Rouge de crésol	Jaune	$7,2 < \text{pH} < 8,8$	Rouge
Phénolphtaléine	Incolore	$8,2 < \text{pH} < 10$	Rose

Document 12 matériel disponible

Pipette jaugée		Fiole jaugée		Burette graduée		Eprouvette	
V (mL)	U(V) (mL)	V (mL)	U(V) (mL)	V (mL)	U(V) (mL)	V (mL)	U(V) (mL)
10	0,03	50	0,06	25	0,05	100	2
20	0,04	100	0,10	50	0,1		
25	0,05	200	0,15				
50	0,07						

49. Décrire le protocole expérimental à mettre en œuvre pour préparer 100,0 mL de solution S' de vinaigre blanc diluer au 1/10^{ème} :

50. En vous aidant des documents 9 et 11, choisir l'indicateur coloré le plus adapté au dosage. Justifier :

51. Indiquer le changement de couleur obtenu lors du dosage :

Document 13 : Le vinaigre, un produit ménager ...

Le calcaire, appelé aussi tartre, est constitué principalement de carbonate de calcium CaCO_3 . Il s'agit d'un solide, peu soluble dans l'eau, à caractère basique, capable de fixer tour à tour deux ions H^+ :

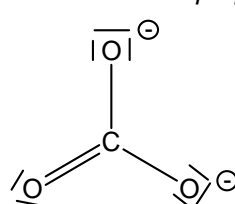
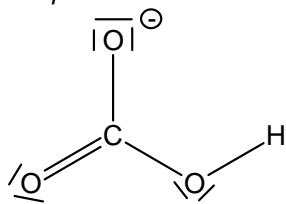
$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$: $\text{pK}_{a1} = 6,4$

$\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$: $\text{pK}_{a2} = 10,3$

En solution aqueuse le carbonate de calcium est beaucoup moins soluble que l'hydrogénocarbonate de calcium.

d'après : <https://www.mediachimie.org/ressource/l'eau-ses-proprietes-ses-ressources-sa-purification>

Formules de Lewis :



52. Justifier le caractère amphotère de l'ion hydrogénocarbonate.

53. Représenter le diagramme de prédominances des composés $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$, HCO_3^- , CO_3^{2-} sur le même schéma :

54. Justifier l'utilisation du vinaigre blanc comme tétartrant ménager :

55. Expliquer l'apparition de l'effervescence lorsque l'on dépose du vinaigre sur du carbonate de calcium :

56. Ecrire l'équation bilan de la réaction chimique qui se produit alors :

57. Décrire le test d'identification du dioxyde de carbone

Document 14 : Eau de Javel®

Découverte en 1789, l'eau de Javel® révolutionna les techniques de blanchiment du linge, mais surtout l'hygiène par ses propriétés bactéricides. C'est une solution basique contenant l'ion hypochlorite, dont le pH varie généralement entre 11,5 et 12,5.

Ce pH basique est dû à l'addition d'hydroxyde de soude pour empêcher la libération de gaz chlore. Le chlore se libère d'une solution d'hypochlorite lorsque le pH s'abaisse en dessous de 5.

L'hypochlorite de soude est une substance très réactive.

Lorsque l'eau de Javel® est mise en présence d'une solution acide, du dichlore se forme selon la réaction : $\text{HClO}_{(aq)} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-_{(aq)} \rightarrow \text{Cl}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$.

D'après : Produits du jour de la société chimique de France

Document 15 : Extrait de la fiche donnée de sécurité du dichlore



Danger



A



B



C



D

58. Donner la signification de chacun des pictogrammes du document 15 :

59. Quel composé du couple acidobasique HClO/ClO^- (acide hypochloreux/ ion hypochlorite) , dont le pK_a à 25°C vaut 7,5, prédomine si le pH de la solution est inférieur à 5 ? Justifier :

60. Dédurre pourquoi il est formellement déconseillé d'utiliser l'eau de Javel® en présence d'une solution telle qu'un détartrant :