

SESSION INTENSIVE DE NOVEMBRE 2 020 : EPREUVE DE CHIMIE.

On donne les masses molaires atomiques, en g/mol : C = 12 ; O = 16 ; H = 1 ; K = 39,1 ; Cr = 52 ;
Ag = 107,9 ;

Partie A : Evaluation des ressources / 24 points

Exercice 1 : Vérification des savoirs / 8 points

1. Vrai ou faux. 1,00 pt
 - (a) La formule brute C_3H_8O correspond à trois isomères de constitution.
 - (b) Tous les alcools de formule brute $C_4H_{10}O$ peuvent subir une oxydation ménagée.
2. Décrire l'expérience de la lampe sans flamme, avec des vapeurs d'éthanol. Nommer les produits organiques formés. 1,50 pt
3. Lors de l'étude d'un composé, dans quel but utilise-t-on :
 - La 2,4-DNPH? 0,50 pt
 - Le réactif de Schiff? 0,50 ptPourquoi doit-on utiliser successivement ces deux réactifs ? 0,50 pt
4. La réaction entre un acide carboxylique et un alcool est lente. Citer deux moyens pour l'accélérer. 1,00 pt
5. Nommer les composé suivants :
 - a) $C(CH_3)_2 = CH - CH(C_2H_5) - CH_2 - OH$;
 - b) $CH_3 - C(CH_3)_2 - CHCl - CH_2 - CHOH - CHO$. 1,00 pt
6. On réalise la déshydratation du butan-2-ol en présence de l'alumine à une température de $350^\circ C$. Donner la formule semi-développée et le nom des 4 produits organiques formés. 2,00 pt

Exercice 2 : Application des savoirs / 8 points

1. Pour synthétiser un ester, on mélange dans un erlenmeyer une masse $m = 12,2$ g d'acide benzoïque $C_6H_5 - COOH$ et un volume V de méthanol, tel que le mélange initial est équimolaire. On ajoute à ce mélange quelques gouttes d'acide sulfurique et quelques grains de pierre ponce. On chauffe le mélange à reflux à une température θ .
 - 1.1. Justifier le choix du chauffage à reflux et faire un schéma annoté de ce dispositif. 1,00 pt
 - 1.2. Préciser le rôle de :
 - La pierre ponce ; 0,25 pt
 - L'acide sulfurique. 0,25 pt
 - 1.3. Ecrire l'équation chimique modélisant la réaction qui se produit. Nommer l'ester formé. 0,75 pt
 - 1.4. La courbe de la figure 2 représente l'évolution de la quantité de matière d'ester formé au cours du temps. Déterminer la constante d'équilibre K de la réaction. 1,25 pt
 - 1.5. On voudrait obtenir 90 mmol d'ester. Pour cela, on ajoute x mole de méthanol au mélange précédemment en équilibre. Calculer x . 1,00 pt
2. On dose le carbone et l'hydrogène d'un composé liquide organique G , dont la formule est de la forme $C_xH_yO_z$. L'analyse de 2,5 g de ce composé a fourni 5,5 g de dioxyde de carbone et 3 g d'eau. La densité du composé G par rapport à l'air est voisine de 2,1.
 - 2.1. Quelle est la formule moléculaire de G ? 1,00 pt
 - 2.2. En faisant agir du sodium sur une masse m du liquide, on obtient un dégagement de 2,24 L de dihydrogène. D'autre part, l'oxydation ménagée d'une mole du composé G donne une mole d'un composé H qui jaunit le bleu de bromothymol.

- 2.2.1. Identifier les composés G et H par leurs formules semi-développées et leurs noms. 1,50 pt
2.2.2. Calculer m. 1,00 pt

Donnée : Volume molaire : $V_0 = 22,4 \text{ L/mol}$.

Exercice 3 : Utilisation des acquis / 8 points

1. Un corps A de formule brute $C_5H_{10}O$, réagit avec la 2,4-DNPH et le réactif de Tollens. La molécule de A est chirale : elle renferme un atome de carbone lié à quatre groupes différents.
- 1.1. Identifier le composé A par sa formule semi-développée et son nom. 1,00 pt
 - 1.2. Ecrire l'équation bilan de la réaction de A avec le réactif de Tollens. 0,75 pt
- On rappelle que l'un des couples oxydant-réducteur mis en jeu est $(Ag(NH_3)_2)^+ / Ag$.*
- 1.3. Calculer la masse maximale d'argent obtenu à partir de 1,0 g de A. 0,75 pt
 - 1.4. D'une part, l'oxydation ménagée de A avec une solution acidifiée de permanganate de potassium donne un composé organique B. D'autre part, l'action de 4,5 g d'eau sur 39,5 g d'un ester E donne aussi B et le butan-2-ol.
 - 1.4.1. Donner les formules semi-développées et les noms de B et de E. 1,00 pt
 - 1.4.2. Ecrire l'équation chimique traduisant l'hydrolyse de E. 0,50 pt
 - 1.4.3. Le rendement de cette hydrolyse étant de 40%, déterminer la composition molaire finale du mélange contenant initialement l'ester E. 2,00 pt
2. A 100 cm^3 d'une solution de propan-2-ol, on ajoute 400 cm^3 d'une solution de dichromate de potassium contenant 29,4 g de ce sel par litre. Après réaction, on dose l'excès de dichromate de potassium au moyen d'une solution molaire de sulfate de fer II ($Fe^{2+} + SO_4^{2-}$) ; grâce à une technique appropriée, on note que le virage après addition au milieu réactionnel de 40 cm^3 de la solution ferreuse. On rappelle que lors du dosage en milieu acide, les couples mis en jeu sont $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$ et Fe^{3+} / Fe^{2+} .
- 2.1. Ecrire l'équation bilan de la réaction relative à l'alcool, ainsi que celle du dosage. 1,00 pt
 - 2.2. Déterminer le titre de la solution de propan-2-ol, exprimé en grammes par litre. 1,00 pt

Partie B : Evaluation des compétences / 16 points

Exercice 4 : Identification des composés / 8 points

Lors de la dernière séance de TP, le professeur de chimie a réparti les élèves en deux groupes.

1. Groupe A

Il a mis à la disposition des élèves de ce groupe deux monoalcools saturés A et B, afin de procéder à leur identification. Après avoir traité ces deux alcools par une solution diluée de dichromate de potassium en milieu sulfurique, les deux solutions sont devenues vertes. Les composés organiques A' et B' extraits respectivement des deux solutions ont donné un précipité avec la 2,4-DNPH. Après avoir répété les expériences précédentes avec d'autres échantillons des deux alcools, mais avec une solution concentrée de dichromate de potassium en excès, ils ont obtenu des produits organiques notés A'' et B''. A'' a donné un précipité avec la 2,4-DNPH, mais le test était négatif pour B''.

Données :

- A comporte le minimum d'atomes de carbone compatible avec sa classe.
- La masse molaire moléculaire de B'' est 88 g. mol^{-1} .

Consigne numéro 1 : En exploitant les informations ci-dessus, en lien avec tes connaissances, identifie les composés A, A', A'', B, B' et B''. 5 points

2. Groupe B

Le professeur a mis à la disposition de ces élèves, quatre flacons repérés simplement par les lettres C, D, E et F. Ces flacons ont été préparés avant, le professeur ayant demandé au préparateur : un alcool, un aldéhyde, une cétone, un acide carboxylique, renfermant chacun trois atomes de carbone par molécule, avec des chaînes carbonées saturées. Afin d'associer chaque flacon à l'un de ces quatre composés, une série de tests a été réalisée avec chaque flacon. Les résultats sont réunis dans le tableau suivant.

Tests	C	D	E	F
($K^+ + MnO_4^-$) en milieu acide	Rose violacé	Incolore	Rose violacé	Incolore
2,4-DNPH	Précipité jaune orangé	Solution jaune orangée	Solution jaune orangée	Précipité jaune orangé
Liqueur de Fehling	Solution bleue	Solution bleue	Solution bleue	Précipité rouge brique

Consigne numéro 2 : En exploitant les informations ci-dessus, en lien avec tes connaissances, identifie le contenu de chaque flacon.

3 points

Exercice 5 : fermentation des alcools / 8 points

Le vinaigre de cidre est obtenu par double fermentation du jus de pomme : la fermentation alcoolique et la fermentation acétique.



La fermentation alcoolique est due à l'oxydation du glucose contenu dans le jus de pomme en présence de levures. Il se forme de l'éthanol et du dioxyde de carbone. On obtient du cidre.

La principale transformation du cidre en vinaigre est due à des micro-organismes, *Mycoderma acetii*, qui fixent les molécules de dioxygène sur l'éthanol, ce qui conduit à la formation d'acide acétique ou acide éthanoïque. Cette transformation est appelée fermentation acétique.

1. Fermentation alcoolique

Lors de la fermentation alcoolique, le glucose $CH_2OH - (CHOH)_4 - CHO$ se transforme sous l'effet de la zymase, une enzyme produite par des levures.

- 1.1. Établis l'équation bilan de la réaction de fermentation alcoolique du glucose. **0,50 pt**
Dis pourquoi cette fermentation est qualifiée de fermentation alcoolique. **0,50 pt**
- 1.2. Donne le rôle de la zymase dans la fermentation alcoolique. **0,50 pt**

2. Fermentation acétique

- 2.1. Écris l'équation bilan de la réaction de fermentation acétique due aux *Mycoderma acetii*. **0,50 pt**
- 2.2. Montre que l'éthanol subit une oxydation lors de la fermentation acétique et donne les couples oxydant/réducteur mis en jeu dans cette réaction. **1,00 pt**

3. Analyse d'un cidre en cours de fermentation

La teneur acétique d'un vinaigre, exprimée en degré acétimétrique, est égale à son acidité totale mesurée à 20°C et exprimée en grammes d'acide acétique pour 100 mL de vinaigre.

La teneur acétique minimale des vinaigres est de 5,0 g d'acide acétique pour 100 mL de vinaigre.

Néanmoins une différence de 0,2 degré, soit deux grammes d'acide acétique par litre de vinaigre, peut être admise en moins dans la mesure de cette teneur.

Un échantillon de cidre mis à fermenter est prélevé pour vérifier sa teneur acétique.

Un volume prélevé $V = (25,0 \pm 0,1) \text{ mL}$ de l'échantillon de cidre dilué dix fois est titré par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$) de concentration molaire $C_B = (0,150 \pm 0,005) \text{ mol.L}^{-1}$.

À l'équivalence, le volume de base versé est $V_E = (12,5 \pm 0,2) \text{ mL}$.

3.1. Cite deux précautions à prendre lors des manipulations de solutions basiques. 1,00 pt

3.2. En exploitant les documents, et en lien avec tes connaissances, détermine si le cidre mis en fermentation depuis plusieurs semaines et analysé ci-dessus peut être commercialisé sous l'appellation vinaigre. 4,00 pt

Donnée : L'incertitude relative $\frac{U(d)}{d}$ du degré d'acidité d est donnée par la relation :

$$\frac{U(d)}{d} = \sqrt{\left(\frac{U(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{U(V_E)}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{U(C_B)}{C_B}\right)^2}$$