

## **EPREUVE ECRITE**

**Durée : 3 h**

**Vendredi 10 juin 2016**

**IMPORTANT :**

**Ce sujet comporte 23 pages (hors page de garde) + 1 annexe (classification périodique)**

**Vous êtes priés de composer directement sur le sujet.**

**Il vous est rappelé que votre identité ne doit figurer que sur la page de garde du sujet.**

**Toute mention d'identité ou signe distinctif porté sur toute autre partie de la copie que vous remettrez en fin d'épreuve mènera à l'annulation de votre épreuve.**

**L'usage des calculatrices est autorisé.**

## Exercice 1

On effectue, dans du dioxygène, la combustion complète de 1,12 g d'un hydrocarbure  $X$ , non cyclique, de formule brute  $C_xH_y$  (masse molaire  $56 \text{ g.mol}^{-1}$ ). On obtient 3,52 g de dioxyde de carbone (masse molaire :  $44 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et 1,44 g d'eau (masse molaire :  $18 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

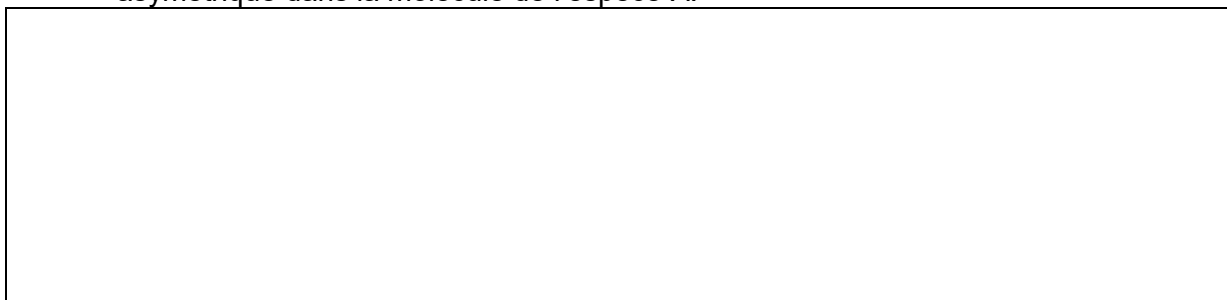
1- Quelle est la formule brute de cet hydrocarbure  $X$  ?

2- Donner la formule développée de tous les isomères de  $X$  et préciser le nom du composé  $X$  sachant qu'il présente une isomérisation Z/E. Représenter ces isomères Z et E.

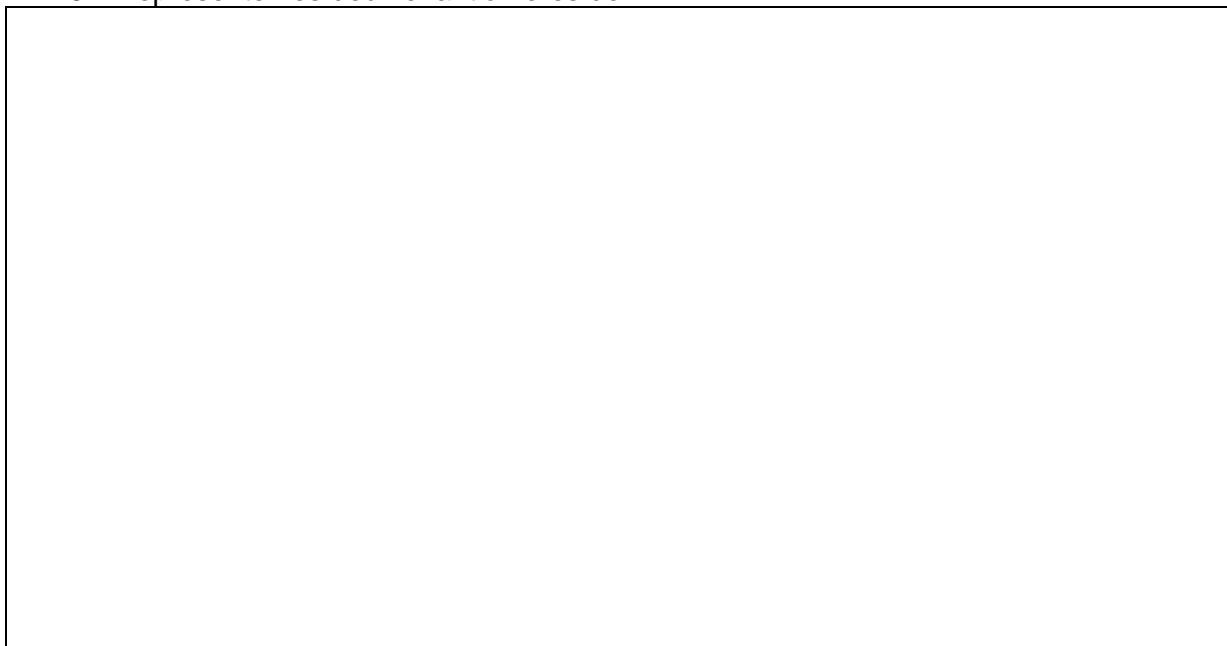
- 3- Par hydratation, on obtient à partir de *X* un alcool secondaire *A*. Donner sa formule semidéveloppée et son nom.



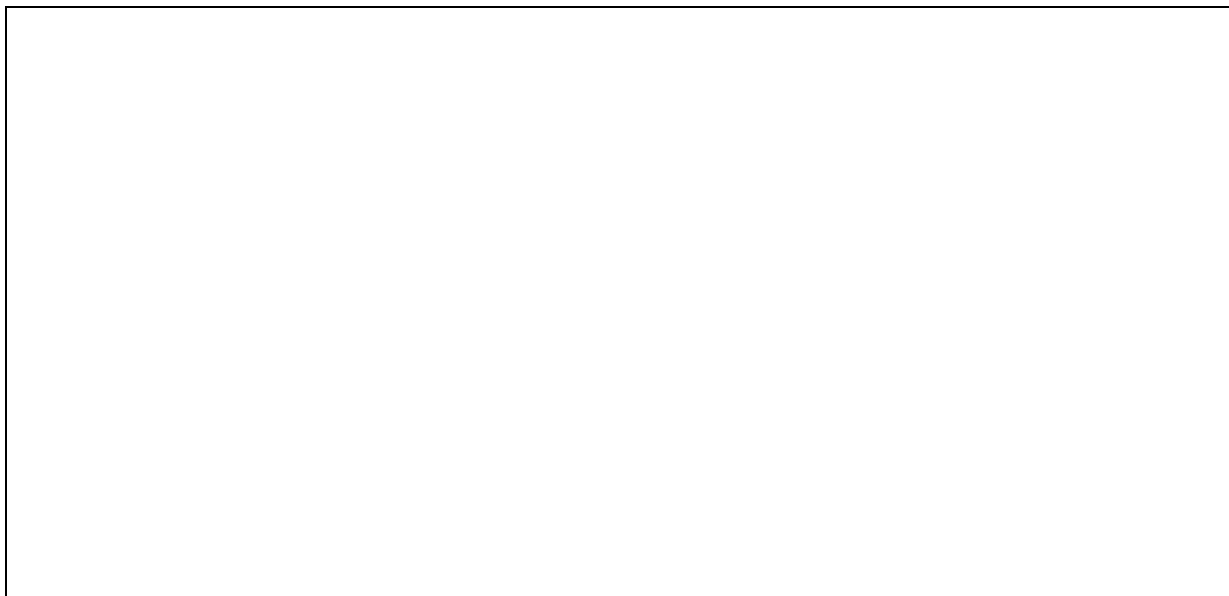
- 4- Qu'est qu'un carbone asymétrique ? Indiquer par une notation adaptée le carbone asymétrique dans la molécule de l'espèce *A*.



- 5- Représenter les deux énantiomères de *A*.



6- Donner une représentation de Newman de la molécule *A* en conformation décalée.



## Exercice 2 :

### Etalonnage d'une solution de soude

Un flacon, étiquetée « Solution d'acide sulfurique 0,5M », a été conservée après une série de travaux pratiques de licence 1. Le technicien de laboratoire souhaite le réutiliser pour une nouvelle série, mais pour cela il a besoin de connaître sa concentration exacte. Il décide d'opérer un dosage par titrage en utilisant comme support une réaction acido-basique.

Le protocole noté dans son carnet de laboratoire consiste à préparer une **solution  $S_0$**  titrée d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) dans le but de doser la **solution  $S_x$**  précédente. Il dispose pour cela d'une **solution commerciale  $S$**  d'hydroxyde de sodium et d'une **solution  $S_1$**  titrée d'acide sulfurique de concentration molaire  $C_1 = 0,500 \text{ mol.L}^{-1}$ , voisine donc de  $C_x$ , qui permettra d'étalonner  $S_1$ .

#### 1. Etude de la réaction acido-basique

a. L'acide sulfurique est un diacide dont la solution aqueuse est souvent notée  $\text{H}_2\text{SO}_4$  par commodité. La première acidité est forte et la seconde possède un  $\text{pK}_A$  de 1,9 (à  $25^\circ\text{C}$ ).

- Donner l'équation de dissociation dans l'eau des 2 acidités :

- Le pH d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à  $0,500 \text{ mol.L}^{-1}$  est très proche de 0. Justifier alors la notation plus acceptable ( $2 \text{ H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ ) fournie pour une solution aqueuse d'acide sulfurique.

b. L'ion hydroxyde est la base la plus forte pouvant exister en solution aqueuse. Le  $\text{pK}_a$  (à  $25^\circ\text{C}$ ) du couple associé à une valeur de 14.

- Donner l'équation de la réaction acide-base, telle qu'on devrait l'écrire, pour le titrage d'une solution d'acide sulfurique par une solution de soude.

- Quelle est l'expression et la valeur de la constante d'équilibre correspondant à cette réaction ? On donne la valeur de la constante d'autoprotolyse de l'eau  $K_e = 10^{-14}$ .

- c. L'équation utilisée pour les calculs fait intervenir l'entité  $H_2SO_4$ .
- Donner l'équation de la réaction de titrage avec cette notation.

- Pourquoi, selon vous, cette notation est-elle plus commode ?

- Définir l'équivalence du titrage et donner la relation mathématique vérifiée par les quantités de matières des réactifs introduits et qui servira à déterminer la concentration  $C_x$  par la suite.

## 2. Optimisation du mode opératoire

Le matériel et les produits à disposition sont limités : burettes de 25 mL, béchers de 100 mL, erlenmeyer de 250 mL, pipettes jaugées de 10 mL, propipettes, éprouvette graduée de 25 mL, pH-mètre, solutions tampons, agitateur magnétique et barreau aimanté, eau déminéralisée, alcool éthylique, acétone, indicateurs colorés et les solutions S, S<sub>1</sub> et S<sub>x</sub>.

Le protocole choisi par le technicien est un dosage colorimétrique mais il dispose dans son carnet de la courbe  $\text{pH} = f(V_{\text{titrant}})$  pour un précédent dosage d'acide sulfurique.

a. Dosage par titrage.

- Qu'est ce qu'un dosage par titrage ?

- Pour une réaction acido-basique quelle autre méthode physique de suivi peut-on utiliser ? Dans quel cas est-elle plus intéressante que la pH-métrie ?

b. Choix de l'indicateur coloré

- Des 2 courbes A et B (*doc. 1 et 2*), laquelle correspond à un dosage faisant intervenir les espèces mises en jeu ici. Justifier la réponse.

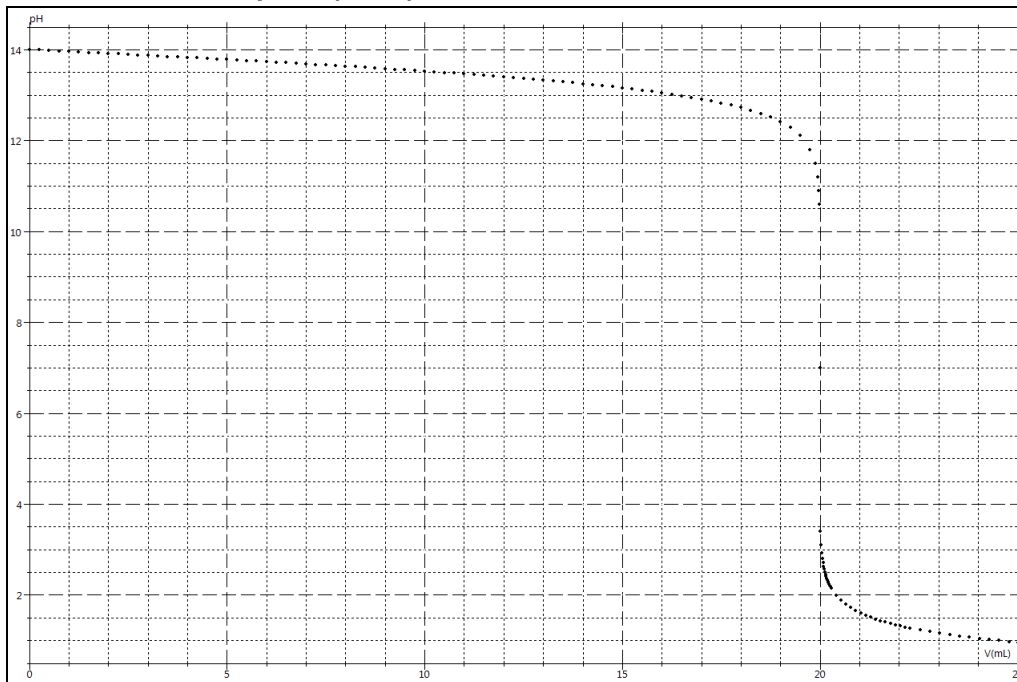
- Dans la liste des indicateurs colorés suivantes (*doc.3*) lequel conviendra au dosage ? Justifier la réponse.

- En quelle quantité doit être utilisé l'indicateur coloré ? Pourquoi ?

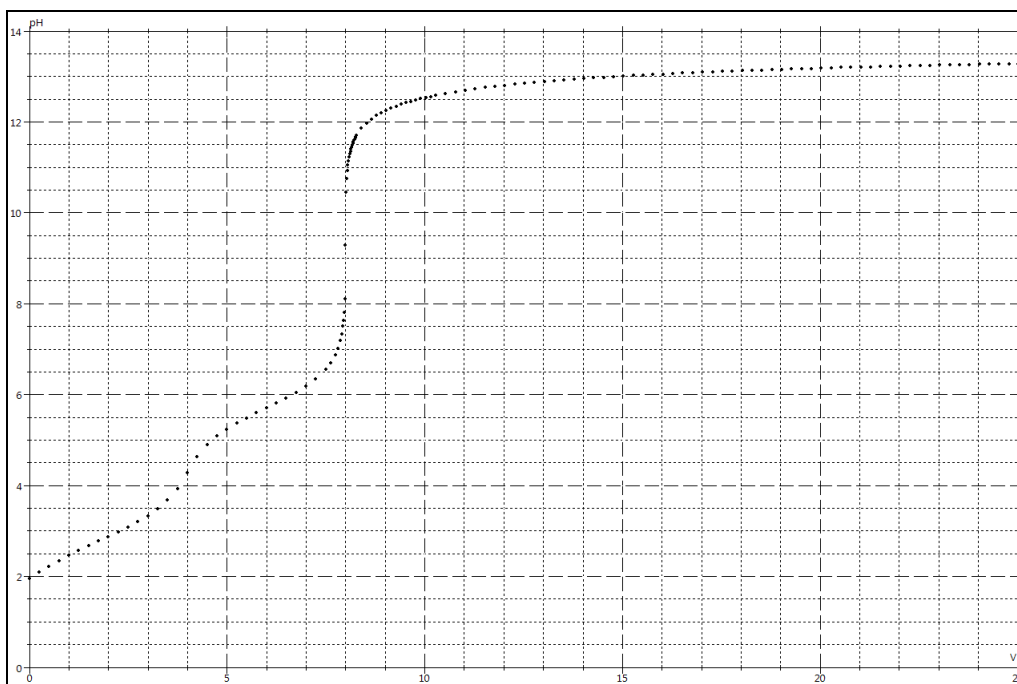


- c. Choix de la concentration  $C_0$  de la solution  $S_0$
- Quelle concentration peut-on proposer pour  $S_0$  ? Détailler le raisonnement si on suppose que la soude sera placée dans le bécher lors du dosage.

**Doc.1 : Courbe A  $pH = f(V_{\text{titrant}})$**



**Doc.2 : Courbe B  $pH = f(V_{\text{titrant}})$**





**Doc.3 : Tableau d'indicateurs colorés acido-basiques**

Indicateurs colorés	Couleur forme acide	Couleur forme basique	Zone de virage
Bleu de bromophénol	jaune	bleue	3,0-4,6
Bleu de bromothymol	Jaune	bleue	6,0-7,6
Phénolphtaléine	Incolore	rouge	8,0-9,9

**3. Préparation de la solution titrée  $S_0$  d'hydroxyde de sodium**

a. On donne ci-dessous les caractéristiques de la solution commerciale S récupérées sur le site du fournisseur.

 Blouse	 Gants	 Hotte	 Lunettes	
<b>Caractéristiques techniques</b>				
Autres noms : Lessive de soude, soude caustique. NaOH				
M : 40,00				
Teneur min. : 30 %				
d. : 1,332 (15 °C)				
Liquide incolore visqueux.				
Miscible à l'eau, à l'éthanol, à la glycérine.				

- Calculer la concentration molaire approximative C de la solution commerciale compte tenu des indications ci-dessus. Détailler les calculs.

- Quel facteur de dilution  $k$  faut-il prévoir pour passer de  $S$  à  $S_0$  ? Quel volume  $V$  faudra-t-il prélever si on veut fabriquer un volume de 250 mL ?

b. Le protocole de dilution suivant pourrait être proposé dans un manuel du secondaire :  
« Se munir de gants et de lunettes de protection. Verser un volume raisonnable de solution  $S$  dans un bécher propre et sec. Rincer la pipette choisie avec la solution  $S$ . Prélever le volume nécessaire à l'aide de la pipette jaugée adaptée et transférer dans la fiole jaugée choisie. Compléter au trait de jauge et homogénéiser ».

Le protocole prévu par le technicien est le suivant :

« Se munir de gants et de lunettes de protection. Verser un volume raisonnable de solution  $S$  dans un bécher préalablement rincée à l'eau déminéralisée. Prélever le volume nécessaire avec l'éprouvette graduée de 25 mL et transférer dans l'erenmeyer. Compléter jusqu'à l'indication 250 mL et bien homogénéiser (5' à l'agitateur magnétique).

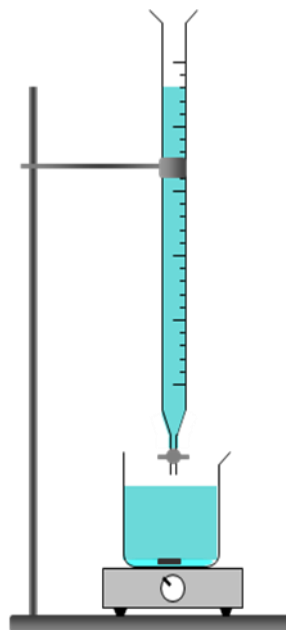
- Justifier les choix expérimentaux :

<i>Bécher éventuellement humide</i>	
<i>Verrerie : Eprouvette graduée et erlenmeyer</i>	
« <u>bien</u> homogénéiser »	

4. Etalonnage de la solution  $S_0$  d'hydroxyde de sodium

a. Compléter le schéma du montage (*Doc.4*) en indiquant les positions choisies par le technicien pour  $S_0$  et  $S_1$  compte-tenu de la nécessité de doser par la suite la solution  $S_x$  par  $S_0$ .

**Doc.4 : Montage de dosage par titrage**



b. Dans ce cas préciser le changement de couleur attendu à l'équivalence.

--

c. 5 dosages successifs ont été effectués, les 2 premières valeurs obtenues n'étant pas concordantes. Le virage de l'indicateur coloré a été obtenu pour : 11,20 mL ; 10,60 mL ; 10,70 mL ; 10,60 mL ; 10,60 mL.







- Donner une raison plausible à la valeur aberrante obtenue.

- Les 4 valeurs concordantes sont –elles une indication de précision ou de justesse pour la méthode de dosage ?

- Quelle valeur prendra-t-on en compte pour  $V_{eq}$  ?

d. La solution  $S_0$ , si elle doit être réutilisée par la suite, devra être étalonnée à nouveau. Pourquoi son titre diminue-t-il au cours du temps ?

### Exercice 3 :

A	B	C
		
D	E	F
		

1- Voici des pictogrammes de sécurité

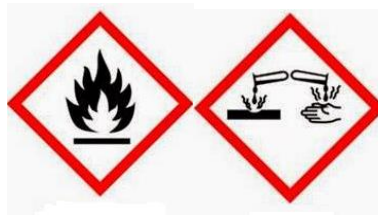
Donnez la signification :

A	
B	
C	
D	
E	
F	

2- Que signifie le sigle CMR ?

3- Vous devez utiliser de l'acide éthanoïque.

Voici les pictogrammes de sécurité :



a) Quels sont les EPI que vous devez utiliser ?

b) Quel est l'autre nom commercial donné à l'acide éthanoïque ?

c) Que doit-on faire en cas de brûlure légère à l'acide ?



4- Gestion des déchets chimiques

Donner le mode d'évacuation approprié (container spécifique pour déchets solides, container acide, container base, poubelle, évier, container solvants halogénés, solvants non halogénés, container acide), pour les produits suivants :

- Ethanol :

- Flacon en verre ayant contenu du méthanol :

- Solution d'hydroxyde de sodium à  $0.001 \text{ mol.L}^{-1}$  :

- Dichlorométhane :

5- Citer 4 EPC qui doivent être dans une salle de travaux pratiques de chimie :

6- Quels sont les précautions à prendre avec l'utilisation de l'acide chlorhydrique ? (type d'EPI et de récipients à utiliser)?

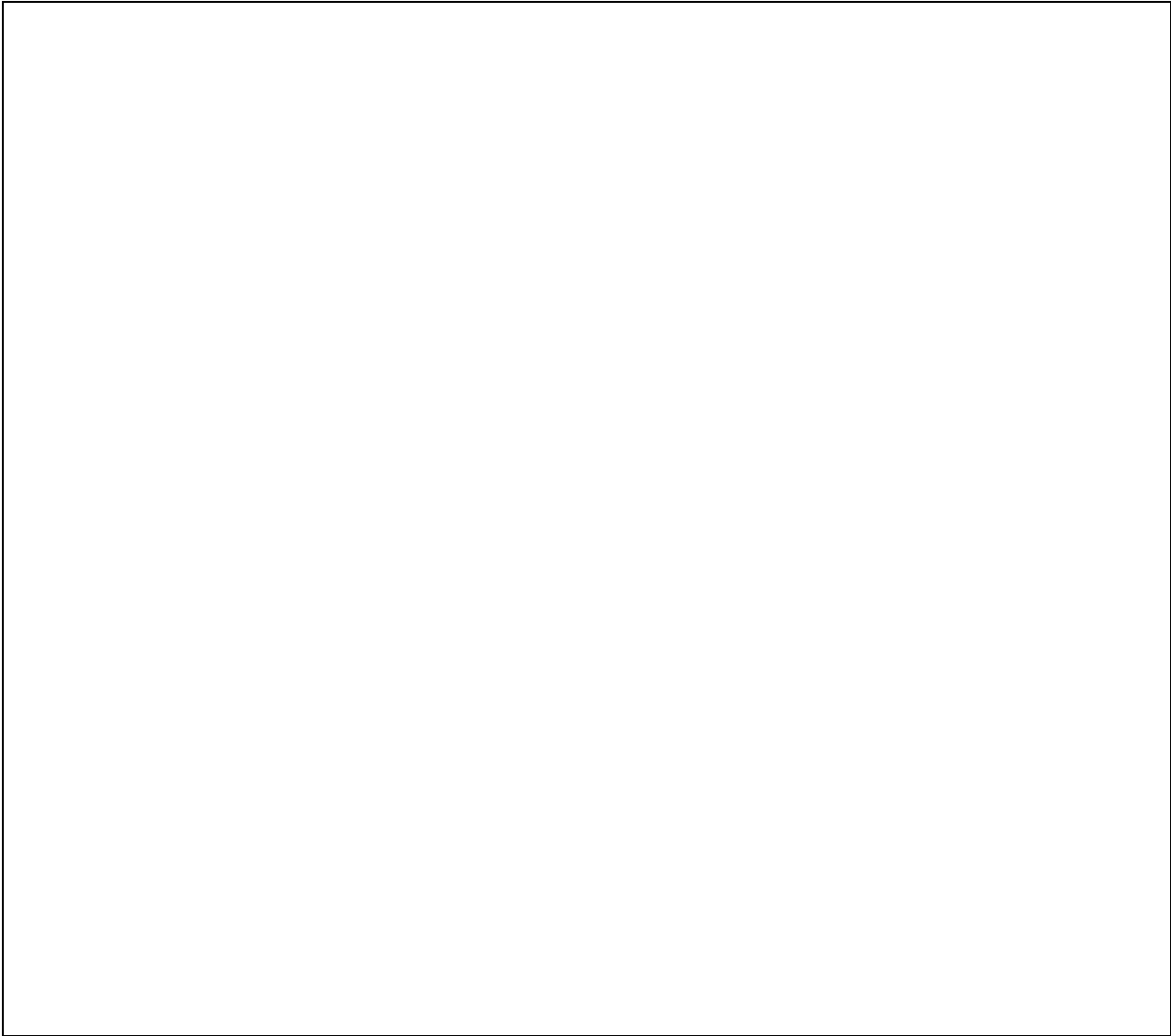
## **Exercice 4 :**

**Traduire en français le texte (partie en italique) ci-dessous**

*Sample preparation*

*Oleic acid (Sigma-Aldrich) was weighed in a tube. Sodium oleate (Sigma-Aldrich) was added to reach a 1:1 molar ratio, and solvent (water or glycerol, 99%, Sigma-Aldrich) was added so that the concentration was 10 mg/mL. Samples were heated at 70 °C for at least 10 min and frozen at -20 °C. This procedure was repeated 3 times, and the samples were stored at -20 °C. Prior to being used, each sample was heated at 60 °C for 10 min. The same procedure was used for the palmitoleic acid (Sigma-Aldrich) system. However, sodium palmitoleate is not commercial, and was first prepared in water by addition of a 1M stock solution of NaOH (molar ratio palmitoleic acid–NaOH= 1:1). The solution was frozen at -80 °C and then lyophilized.*

Extract : Materials and methods of Publication Self-assembly and emulsions of oleic acid–oleate mixtures in glycerol ; Mathieu Delamplé, François Jérôme, Joël Barrault and Jean-Paul Douliez, GreenChem., 2011,13, 64–68



## **Exercice 5 :**

### **Mesure de la masse d'éthanoate de sodium anhydre**

Le but de cet exercice est de mesurer la masse d'éthanoate de sodium anhydre à dissoudre dans 1 litre d'acide chlorhydrique de concentration  $10^{-1}$  mol/L pour obtenir une solution de pH=2. On admettra que cette addition ne modifie pratiquement pas le volume de la solution.

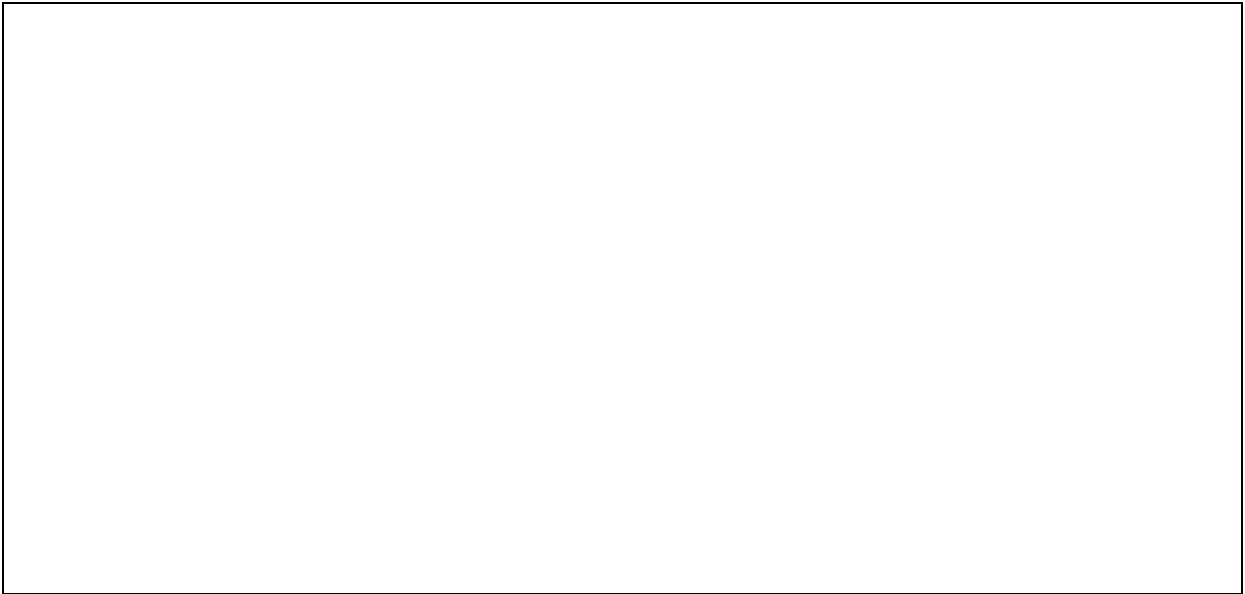
Afin de résoudre le problème, on indiquera successivement :

- la formule brute de l'éthanoate de sodium anhydre,

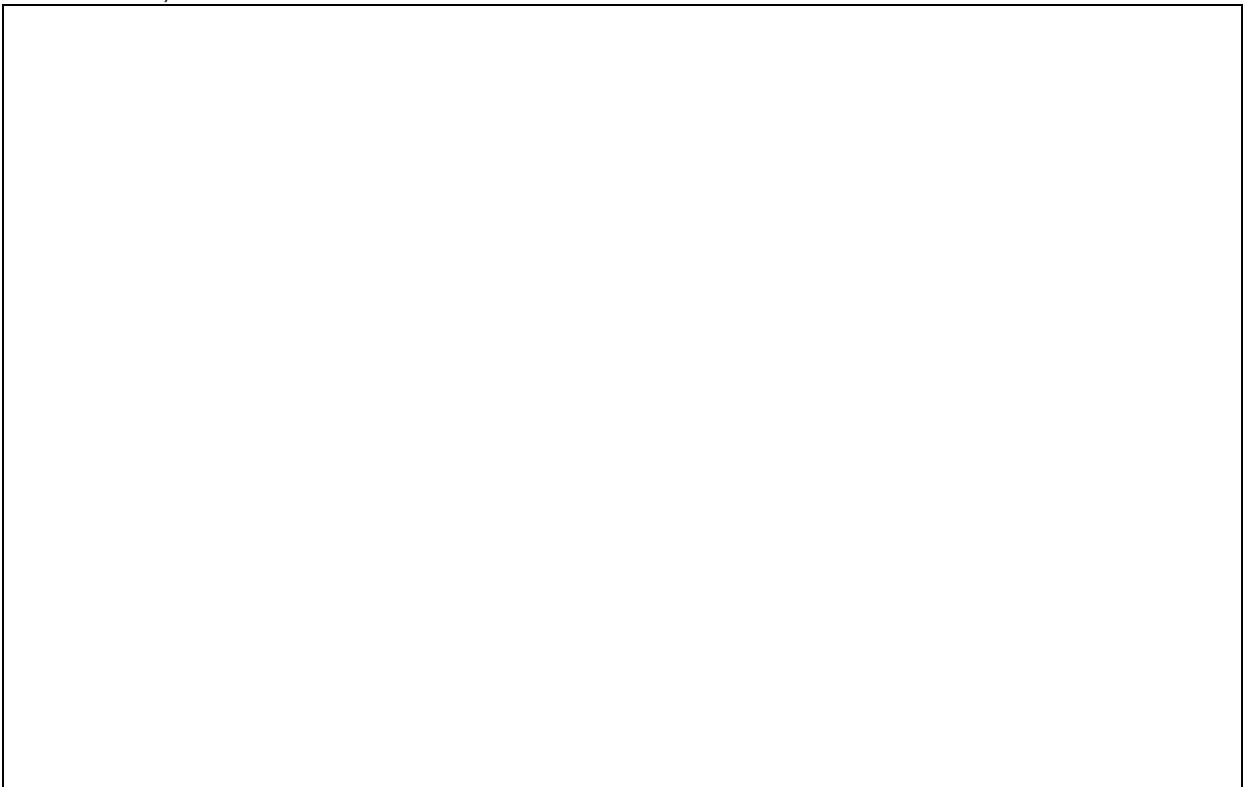
- la liste des espèces chimiques présentes dans la solution,

- la concentration en ions  $H_3O^+$ ,

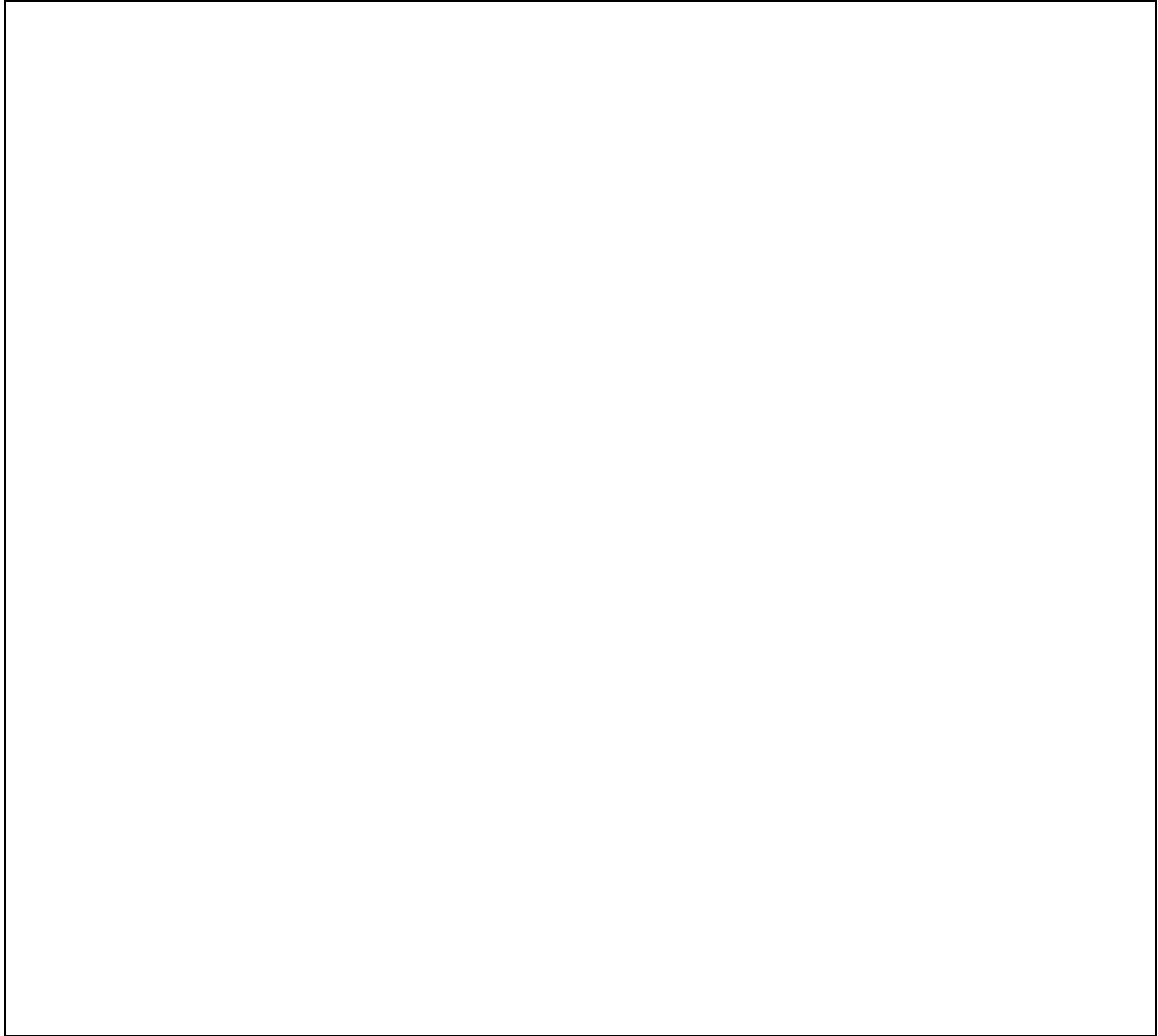
- la concentration en ions  $\text{OH}^-$ ,  
Est-elle majoritaire ou minoritaire ?



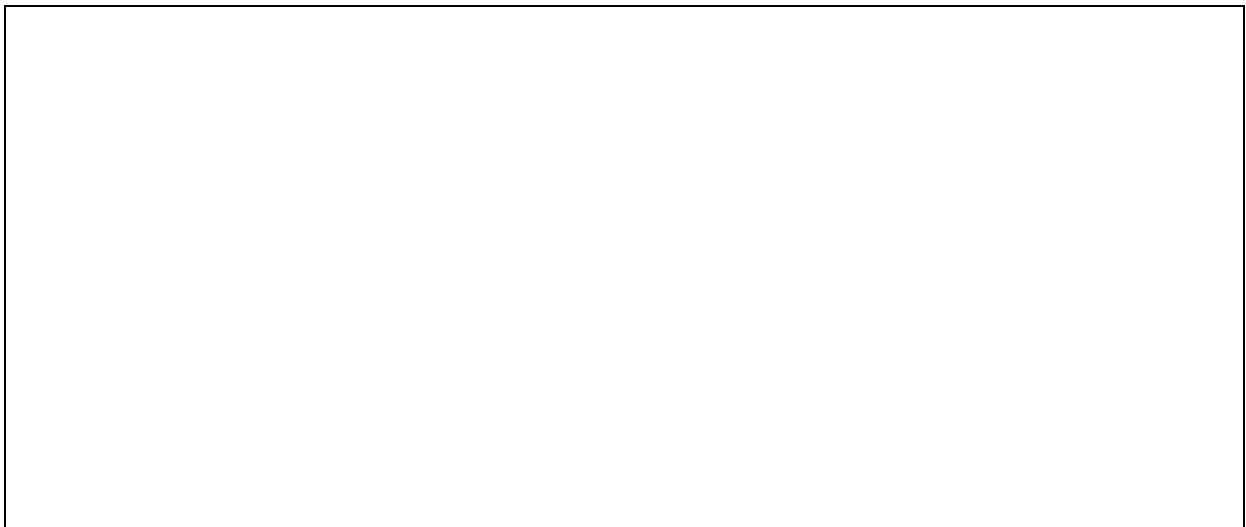
- l'équation d'électroneutralité de la matière, et la relation entre les ions  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $\text{Na}^+$ ,



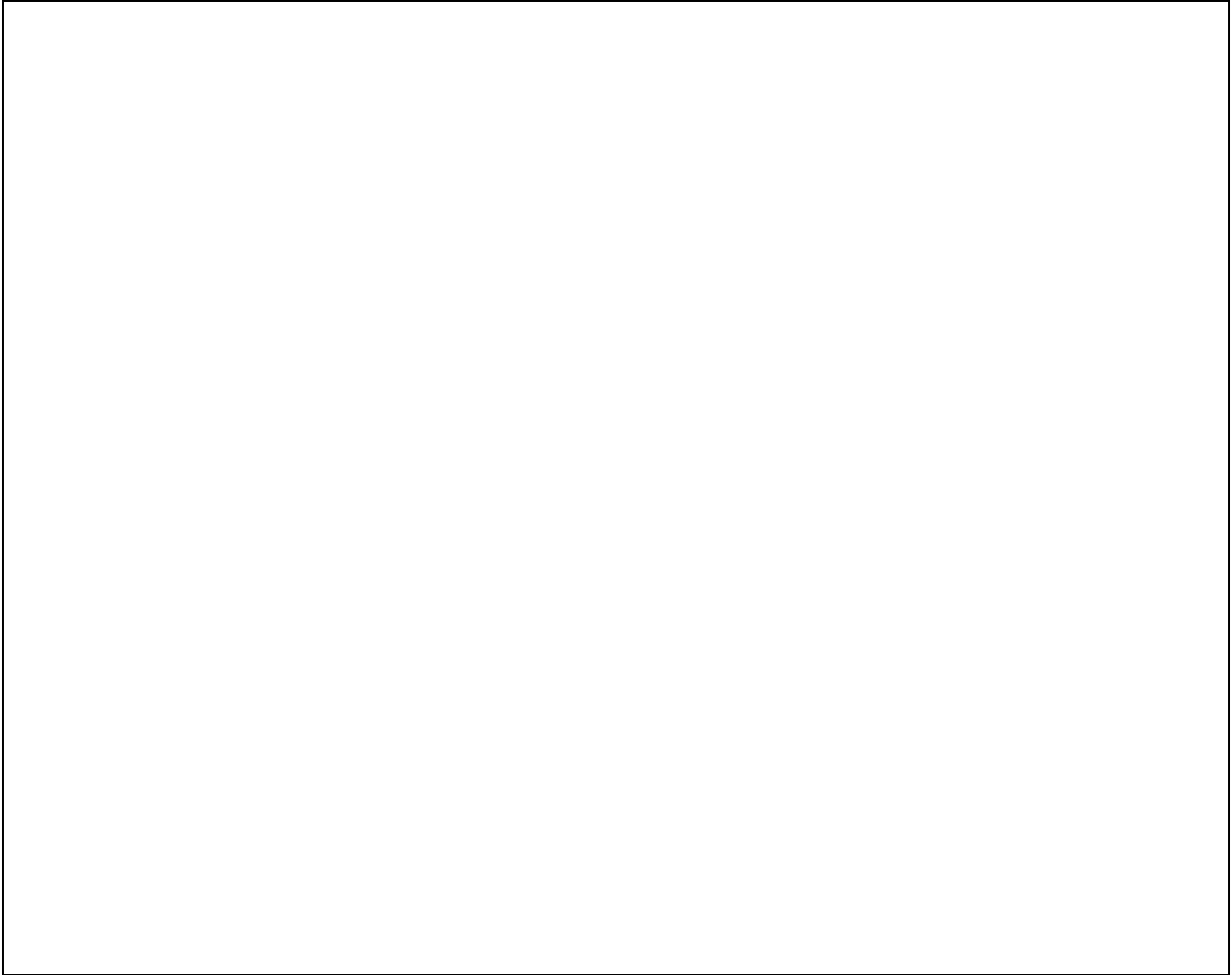
- l'équation de conservation de la matière, et la concentration de l'acide éthanóique,



- la relation fournie par la constante d'ionisation de l'acide éthanóique ( $pK_A=4,8$ ),

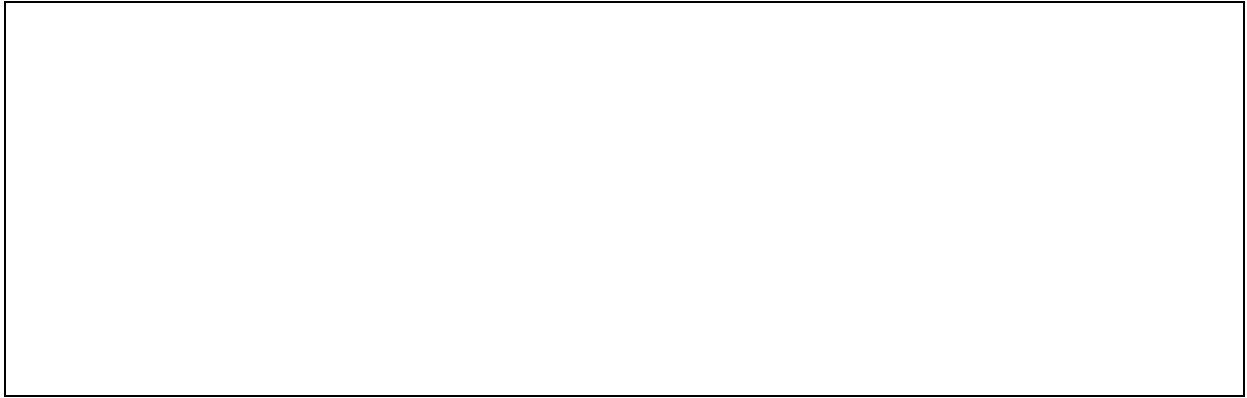


- Le calcul de la concentration en ions  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  déduit de la relation précédente,

A large, empty rectangular box with a thin black border, intended for the student to perform calculations or show work related to the concentration of acetate ions.

- Le calcul de la concentration en ions  $\text{Na}^+$ , et en éthanoate de sodium,

A large, empty rectangular box with a thin black border, intended for the student to perform calculations or show work related to the concentration of sodium ions and sodium acetate.



- La masse d'éthanoate de sodium à ajouter à la solution d'acide chlorhydrique,

