

BACCALAURÉAT TECHNOLOGIQUE -- SESSION 2007

SÉRIE SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LABORATOIRE

SPÉCIALITÉ : CHIMIE DE LABORATOIRE ET DE PROCÉDÉS INDUSTRIELS

Épreuve : PHYSIQUE - CHIMIE

CHIMIE

Durée 3 h

Coefficient 4

Calculatrice autorisée

AUTOUR DU CUIVRE

Données (à 25 °C)

- $K_S (\text{Cu}(\text{OH})_2) = 2,5 \times 10^{-19}$
- Produit ionique de l'eau : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$

1. L'élément cuivre, de numéro atomique Z égal à 29, possède plusieurs isotopes dont les plus abondants sont le cuivre 63 et le cuivre 65.

1.1. Définir le terme *isotopes*.

1.2. Donner la composition des noyaux de cuivre 63 et de cuivre 65.

1.3. Donner la configuration électronique de l'atome de cuivre dans son état fondamental.

1.4. Donner la configuration électronique de l'ion Cu^{2+} .

2. On considère maintenant une solution de sulfate de cuivre (II) de volume $V_1 = 100$ mL et de concentration $C_1 = 0,10$ mol.L⁻¹, dans laquelle on ajoute sans variation notable de volume une solution concentrée d'hydroxyde de sodium.

2.1. Écrire l'équation de la réaction de précipitation mise en jeu.

2.2. Exprimer le produit de solubilité K_S en fonction des concentrations molaires des espèces présentes en solution.

2.3. Calculer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde de cuivre (II).

3. On s'intéresse ici à la solubilité s de l'hydroxyde de cuivre (II).

3.1. Écrire l'équation de solubilisation de l'hydroxyde de cuivre (II) dans l'eau. Calculer sa solubilité s .

3.2. Sans calcul, indiquer comment évolue cette solubilité dans une solution d'hydroxyde de sodium.

3.3. Calculer la solubilité s' de l'hydroxyde de cuivre (II) dans une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C = 0,10$ mol.L⁻¹.

DÉTERMINATION D'UNE CONSTANTE DE DISSOCIATION

$$\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \lg(x), \text{ en V, à } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

On constitue une pile de concentration en associant deux demi-piles.

Demi-pile 1 : lame de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre (II) de concentration $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; l'ensemble constitue l'électrode 1, de potentiel E_1 .

Demi-pile 2 : lame de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre (II) de concentration $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et de thiosulfate de sodium ($2 \text{ Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) à $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; l'ensemble constitue l'électrode 2, de potentiel E_2 .

La force électromotrice de la pile, mesurée à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, est $E = 0,30 \text{ V}$.

On se propose de déterminer la constante de dissociation K_D du complexe $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$, formé dans la demi-pile 2 selon une réaction supposée totale.

1. Faire un schéma annoté de la pile (les polarités seront déterminées à la question 4.1.)

2.1. Exprimer le potentiel E_1 en fonction de la concentration en ions cuivre (II), $[\text{Cu}^{2+}]_1$.

2.2. Exprimer le potentiel E_2 en fonction de la concentration en ions cuivre (II) $[\text{Cu}^{2+}]_2$.

3.1. Écrire l'équation de la réaction de complexation dans la demi-pile 2.

3.2. Donner le nom officiel du complexe formé, $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$.

4.1. Déterminer sans calcul les polarités de la pile ; justifier la réponse.

4.2. Compléter le schéma en faisant figurer le sens de circulation des électrons quand la pile débite.

4.3. Exprimer la force électromotrice E de la pile en fonction de $\lg [\text{Cu}^{2+}]_1$ et $\lg [\text{Cu}^{2+}]_2$ puis en fonction de $\lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]_1}{[\text{Cu}^{2+}]_2}$.

4.4. Calculer la valeur du rapport $\frac{[\text{Cu}^{2+}]_1}{[\text{Cu}^{2+}]_2}$ et en déduire la valeur de $[\text{Cu}^{2+}]_2$.

5. Calcul de la constante de dissociation K_D

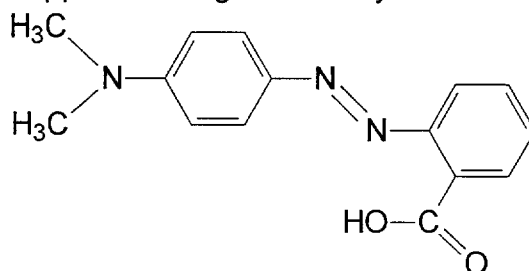
5.1. Exprimer la constante de dissociation du complexe, K_D .

5.2. Déterminer les concentrations en ion complexe, puis en ions thiosulfate non complexés dans la demi-pile 2.

5.3. Calculer la valeur numérique de K_D . Commenter le résultat obtenu.

SYNTHÈSE DU ROUGE DE MÉTHYLE

Cet exercice est consacré à l'étude du rouge de méthyle, utilisé comme indicateur coloré acido-basique. La formule semi-développée du rouge de méthyle est la suivante :



1. Le benzène réagit avec le dibrome en présence d'un catalyseur, selon la réaction (1). On obtient un composé organique monobromé **A**.

1.1. Donner la formule semi-développée du composé **A**.

1.2. Indiquer la formule d'un catalyseur possible pour cette réaction.

2. **A** réagit avec un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique concentré (mélange sulfonitrique), à basse température, pour donner un mélange de deux isomères, **B** (isomère ortho) et **C**.

2.1. Donner les formules semi-développées des composés **B** et **C**.

2.2. Écrire la réaction (2) : formation de **B** à partir de **A**.

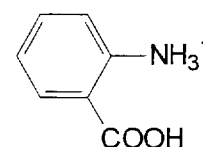
2.3. Expliquer pourquoi cette réaction doit être effectuée à basse température.

3. **B** est traité par du magnésium dans l'éther anhydre pour donner **D**. La solution étherée contenant **D** est versée sur de la carboglace (dioxyde de carbone solide) pour donner **E**. Après hydrolyse acide de **E**, on obtient **F**.

3.1. Identifier **D**, **E** et **F** (formules semi-développées).

3.2. Donner l'équation de la réaction traduisant le passage de **E** à **F**.

4. **F** est traité par de l'étain métallique (Sn) en milieu acide pour donner **G** :



Écrire l'équation de la réaction sachant que l'étain métallique est transformé en ion Sn^{2+} (les demi-équations électroniques sont demandées).

5. **G** réagit avec le nitrite de sodium en milieu acide vers $0\text{ }^\circ\text{C}$ pour former un composé ionique **H**.

5.1. Donner la formule semi-développée de **H**.

5.2. Donner le nom et la formule semi-développée du composé organique qui se forme si on augmente la température du milieu réactionnel.

6. Par ailleurs, on traite de l'aniline avec l'iodométhane ; une mole d'aniline réagit alors avec deux moles d'iodométhane pour former **I**. Identifier **I** (nom et formule semi-développée).

7. On fait alors réagir **I** avec **H** pour former le rouge de méthyle.

7.1. Écrire l'équation de la réaction de **I** avec **H**.

7.2. Indiquer la nature de cette réaction en choisissant deux mots parmi les suivants : oxydation, addition, substitution, élimination, électrophile, nucléophile, radicalaire. Justifier.

DÉTERMINATION DE STRUCTURE

On cherche la structure d'un composé organique **X** comportant une fonction ester. L'hydrolyse de **X** conduit à un acide α -aminé **M** de type RCHCOOH et un monoalcool **N**.



Les deux premières parties sont indépendantes.

| Élément | H | C | N | O |
|--------------------------------------|-----|------|------|------|
| Masse molaire (g.mol ⁻¹) | 1,0 | 12,0 | 14,0 | 16,0 |
| Numéro atomique | 1 | 6 | 7 | 8 |

1. Détermination de la structure de **M**

On dispose des résultats d'analyse effectuées sur l'acide α -aminé **M** :

- masse molaire de **M** : 117 g.mol⁻¹
- composition en masse : % C = 51,3
 % O = 27,4
 % N = 12,0

1.1. Déterminer la formule brute de **M**.

1.2. Donner les formules semi-développées possibles pour **M**.

1.3. **M** est un acide α -aminé dont la chaîne carbonée n'est pas ramifiée.

1.3.1. Donner la formule de **M** et son nom.

1.3.2. **M** existe sous forme de deux énantiomères.

a) Définir un couple d'énantiomère.

b) Représenter ces énantiomères en projection de Fischer et indiquer leur configuration absolue (*R* ou *S*), en expliquant la méthode employée.

2. Détermination de la structure de l'alcool **N**

Pour déterminer la structure de **N**, de masse molaire 88 g.mol⁻¹, on réalise les tests suivants :

- a) La déshydratation de **N** en milieu acide donne majoritairement un composé **P**.
- b) La coupure oxydante de **P** donne deux composés **Q** et **R**.
- c) Les deux composés **Q** et **R** forment un précipité avec la DNPH.
- d) **Q**, de masse molaire 44 g.mol⁻¹, réduit la liqueur de Fehling.
- e) **R**, de masse molaire 58 g.mol⁻¹, donne un précipité d'iodoforme (triiodométhane) avec le diiode en milieu basique et ne réduit pas la liqueur de Fehling.

2.1. Donner les renseignements apportés par les tests c), d) et e).

2.2. En déduire les formules semi-développées des composés **Q**, **R** et **P**.

2.3. Sachant que **N** est un alcool tertiaire, donner le nom et la formule semi-développée de **N**.

3. Détermination de la structure de l'ester **X**

3.1. Donner la formule semi-développée de l'ester **X**.

3.2. Écrire l'équation de la réaction d'hydrolyse de l'ester **X**.