

MATURITÉ 2008 – OS biologie/chimie

examen pratique et écrit de chimie

outils et documents autorisés (rappel) :

- recueil de tables et formulaire : exclusivement celui fourni par l'école avec cet énoncé ; aucun document personnel n'est autorisé ; il est interdit d'annoter ce recueil, qui reste la propriété de l'école ;
- calculatrice non programmable, non graphique, sans liaison IR ou autre ;
- règle non annotée, matériel pour écrire et dessiner ;
- blouse ;
- matériel, ustensiles et produits fournis à la place de travail ou avec le dossier.

Les candidats n'échangent entre eux aucun objet et n'ont pas accès aux étagères et armoires communes. Ils ne lavent pas la verrerie et n'éliminent pas les produits usagés à la fin du laboratoire, mais les déposent dans le bac personnel fourni. Ils ne quittent pas leur place de travail.

consignes (rappel) :

- chaque problème commence sur une nouvelle feuille double ; les réponses doivent être numérotées ; utiliser exactement les mêmes numéros que ceux de l'énoncé ; là où c'est possible les diverses parties d'un problème peuvent être traitées dans n'importe quel ordre, mais leur résolution ne doit pas être fractionnée, et elles seront séparées par un trait ; ménager une marge à gauche, d'un quart de largeur de page ;
- chaque feuille rendue doit porter le nom du candidat ;
- écrire à l'encre ; l'utilisation de la couleur rouge et du crayon à papier sont strictement interdits ; en revanche, ne pas hésiter à utiliser d'autres couleurs (stylos ou crayons) dans les schémas et dessins, si cela contribue à leur lisibilité ;
- ne pas répondre sur l'énoncé, lequel doit toutefois être rendu avec le travail ;
- justifier les réponses là où c'est spécifié, et motiver le choix des formules utilisées ; indiquer les raisonnements, donner des résolutions complètes et dans une présentation claire et soignée ; de même, les schémas et dessins doivent être soignés, l'écriture lisible, la rédaction claire et en français correct.

L'examen comprend deux parties A et B : la première (A) consiste en un travail pratique et écrit, l'autre (B) en un travail écrit. L'examen entier a lieu dans une salle de laboratoire. Pour des raisons techniques le matériel expérimental est à disposition pendant les deux premières heures ; ensuite il sera retiré. Les candidats commenceront donc par la partie expérimentale (A), ensuite ils auront toute latitude pour gérer leur temps à leur convenance : ils rendront les deux parties (A) et (B) à la fin de l'examen.

Les candidats reçoivent un dossier contenant l'énoncé, le papier officiel, un recueil de tables, d'autres outils éventuels ; ils rendent le tout à la fin de l'examen.

évaluation :

Il y a 60 points dans ce travail ; 54 points donnent la note 6 ; la partie A a 32 points et la partie B 28 points.

partie A : travail pratique et écrit

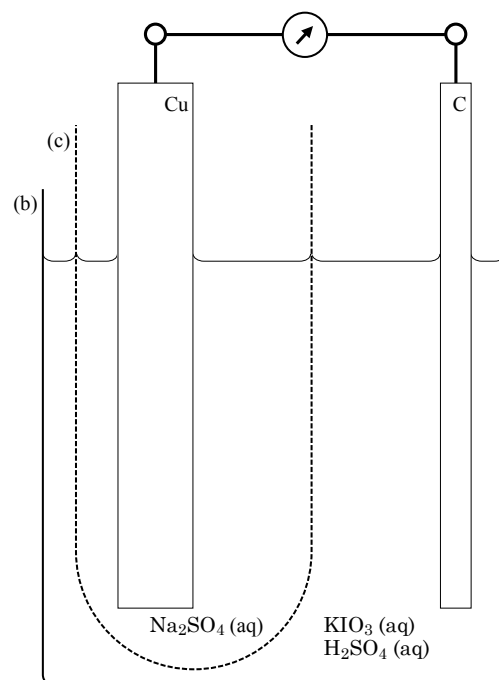
1 22 points travail pratique et exploitation ; temps indicatif total : environ 75 minutes
électrochimie, composés de coordination

les points seront attribués en fonction des résultats expérimentaux qualitatifs, de l'observation et de l'exploitation de l'expérience

travail pratique :

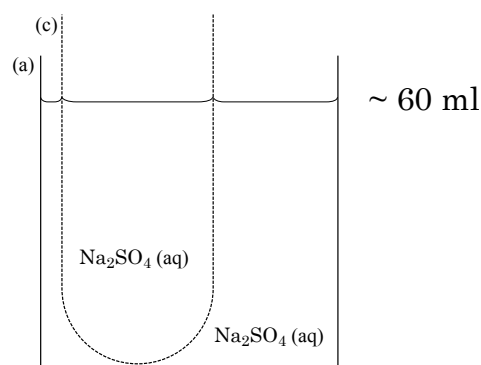
- produits et* solution de Na_2SO_4 0,5 M
matériel : solution de KIO_3 0,5 M et H_2SO_4 0,05 M
solution de NH_3 2M
pissette d'eau déionisée
2 béchers de 100 mL forme haute, pipettes pasteur, jeu d'éprouvettes en présentoir
1 cylindre poreux (cartouche de papier mâché imprégné de gélatine)
1 électrode de cuivre (lame de 1 cm x 10 cm) et 1 électrode de graphite (tige \varnothing 6 mm)
2 câbles électriques, 2 pinces crocodile, 1 multimètre
stylo pour écrire sur le verre, lunettes, fond blanc

Étude de la pile suivante : une électrode de cuivre est immergée dans une solution de Na_2SO_4 contenue dans un cylindre poreux ; l'ensemble est immergé dans une solution de KIO_3 et H_2SO_4 contenue dans un bécher dans laquelle plonge une électrode inerte en graphite. La figure ci-contre présente le schéma de principe ; pour le montage de la pile, voir la description et les figures ci-dessous :

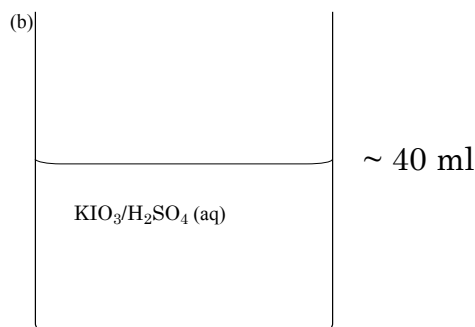


expérience : (dès l'étape B notez toutes vos observations)

- A préparatifs et montage de la pile :
- A1 préparation du cylindre poreux : placez la cartouche (c) en papier mâché dans un bécher (a) de 100 mL, remplissez le bécher et la cartouche au même niveau, 60 mL, avec la solution de Na_2SO_4 : attendez cinq minutes afin que la paroi s'imbibe de solution ; pendant ce temps :

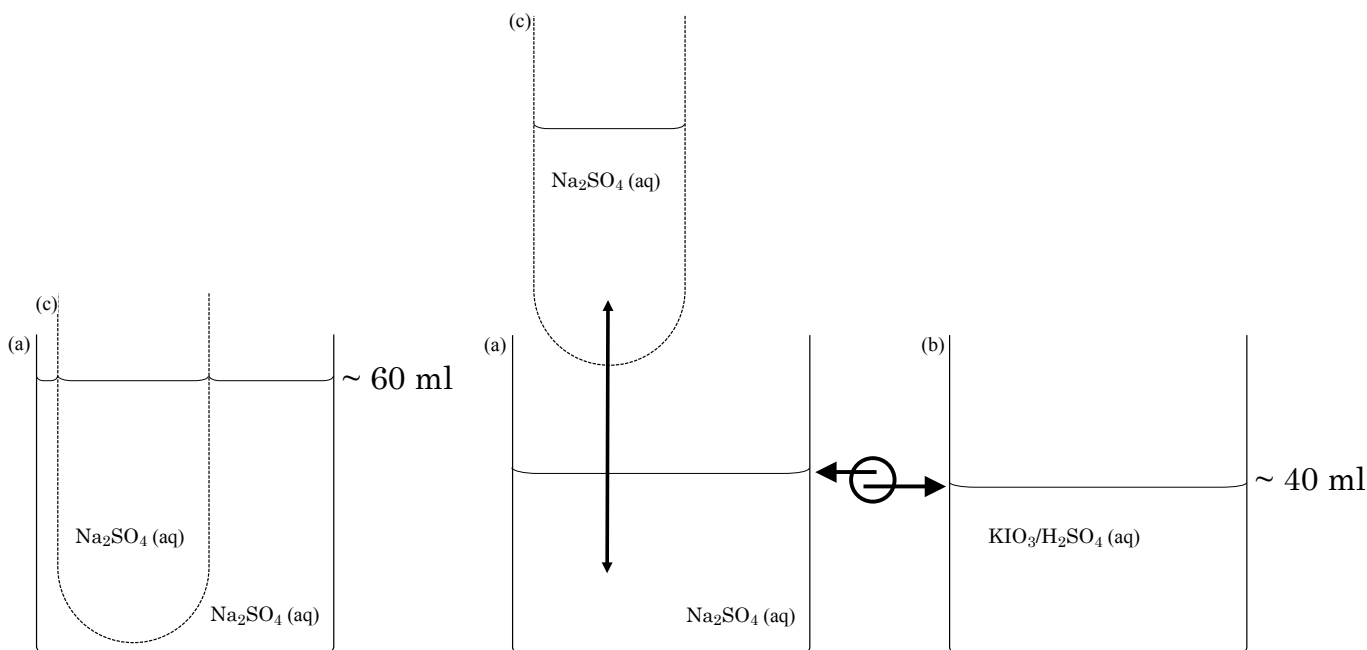


A2 préparation du compartiment extérieur de la pile : remplissez un bécher (b) avec de la solution de $\text{KIO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ jusqu'à 40 mL :



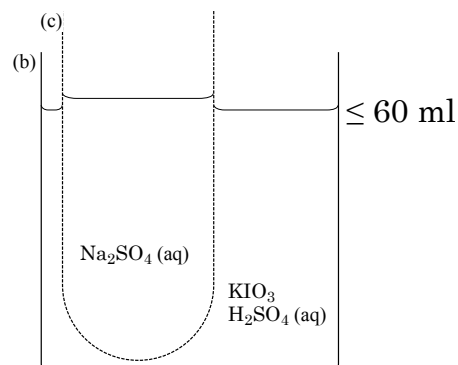
le flacon de $\text{KIO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ contient éventuellement un précipité (dé-pôt) sans importance ; verser en décantant, sans entraîner ce précipité

A3 vérification préliminaire : soulevez provisoirement la cartouche poreuse (c) et vérifiez que le niveau restant dans le bécher (a) soit un peu au-dessus du niveau dans le bécher (b) ; si ce n'est pas le cas, ajoutez un peu de solution de Na_2SO_4 dans la cartouche ; remettez la cartouche dans le bécher (a) ;

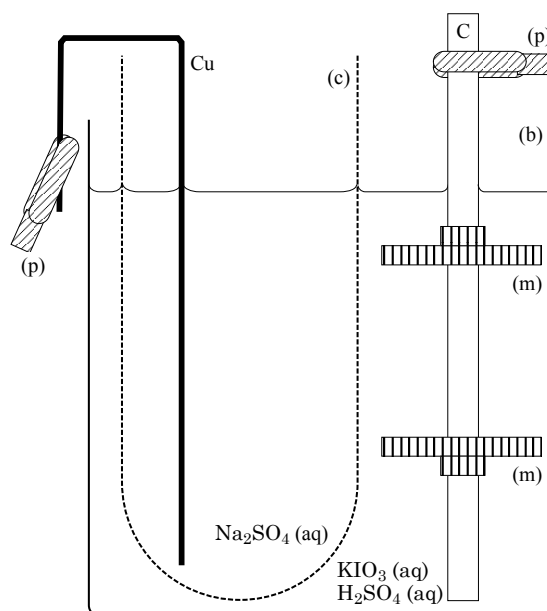


A4 assemblage de la pile :

- retirez rapidement du bécher (a) la cartouche poreuse (c) avec son contenu et plongez-la sans délai (afin qu'elle ne se vide pas) dans le bécher (b) : au début le niveau dans la cartouche (c) sera légèrement supérieur à celui dans le bécher (b) ; si ce n'est pas le cas rajouter immédiatement un peu de solution de Na_2SO_4 dans la cartouche : la solution contenue dans le bécher ne doit pas pénétrer dans la cartouche, l'inverse est sans importance ;



- voir figure ci-contre : plongez les électrodes dans leur compartiment respectif ; l'électrode de cuivre est coudée ; pour permettre une bonne observation les deux manchons (m) empêchent que l'électrode de graphite ne soit en contact avec la paroi poreuse ; veillez à ce qu'ils soient bien positionnés ; utilisez des pinces crocodiles (p) pour les connexions électriques ;



dès l'étape B notez toutes vos observations

B mesurez la tension aux bornes de la pile (gamme DCV) ;

C mesurez le courant maximal débité par la pile (gamme DCA : mA) ;

D1 laissez le pile en court-circuit sur l'ampère-mètre (gamme DCA 200 mA) pendant 5 minutes, puis :

D2 observez la solution du compartiment contenant l'électrode de graphite, au voisinage de cette dernière ;

D3 prélevez à la pipette Pasteur environ un à deux millilitres (une ou deux pipettes) de la solution du compartiment contenant l'électrode de cuivre, versez dans une éprouvette, ajoutez NH_3 2M jusqu'à changement de couleur, observez ;

D4 retirez l'électrode de cuivre et observez-la.

exploitation :

- 1.1 relevez toutes vos observations (B, C, D2, D3, D4) ;
- 1.2 interprétez l'observation D2 en termes qualitatifs et donnez la formule du produit que vous observez (pas d'équation !) ;
- 1.3 interprétez la réaction D3 dans l'éprouvette et proposer une formule pour le colorant obtenu ; interprétez l'observation D4 en termes qualitatifs (pas d'équation !) ;
- 1.4 établissez une échelle comprenant tous les couples OxRed dans lesquels les espèces de départ sont impliquées ; établissez le schéma de l'oxydoréduction dans cette échelle, en accord avec le résultat expérimental selon les observations D2 à D4 et les conclusions qui précèdent ; comparez la réaction observée aux autres réactions en concurrence ;
- 1.5 établissez les équations équilibrées des demi-réactions observées ;
- 1.6 complétez le dessin dans l'annexe 1 en y dessinant avec précision : la migration des espèces, la consommation des réactants et la formation des produits, le courant électronique et l'échange d'électrons, le signe de la charge électrique à chaque borne de la pile ;
- 1.7 pour quelle raison précise la solution de KIO_3 ne doit-elle pas pénétrer dans la cartouche poreuse (voir point A4 page 3) ?
- 1.8 qu'est-ce qui limitera les performances de cette pile après un certain temps de fonctionnement ?

2 10 points **problème ; temps indicatif : environ 35 minutes**

biochimie

L'hémoglobine est une protéine qui assure le transport du dioxygène dans le corps. Elle contient des molécules d'hème, situées au cœur de la protéine. La structure de l'hème est la suivante :

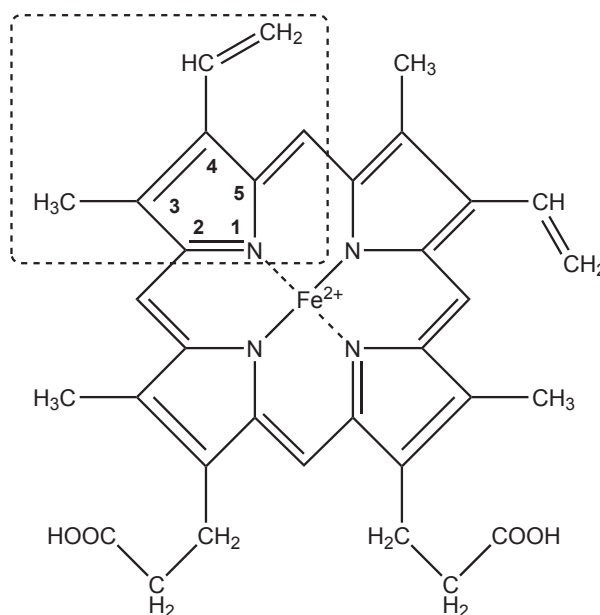


schéma de l'hème

On s'intéresse dans ce problème au cycle pyrrole, partie de l'hème entourée d'un traitillé dans le schéma ci-dessus, aussi fourni en *annexe 2*.

- 2.1 Sur la représentation de l'hème dans l'*annexe 2*, analysez le type configurationnel de chaque centre du cycle pyrrole (uniquement les atomes numérotés). En déduire l'hybridation de chaque centre. Le traitillé entre les atomes N et Fe^{2+} représente une liaison covalente de coordination (coordination).
- 2.2.1 Sur un grand schéma du cycle pyrrole (représentation stéréochimique) que vous réaliserez, dessinez les orbitales p (vues de dessus) et mettez en évidence la délocalisation électronique dans la molécule. Conservez la numérotation des atomes proposée dans l'*annexe 2*.
- 2.2.2 Dessinez un modèle tridimensionnel des orbitales de liaison de l'atome d'azote N^o1.
- 2.3 Dessinez un modèle à cases quantiques du cycle pyrrole, une fois l'hybridation réalisée. Conservez la numérotation des atomes proposée dans l'*annexe 2*. Numérotez à votre convenance les autres ligands.

évaluation :

Il y a 60 points dans ce travail ; 54 points donnent la note 6 ; la partie A a 32 points et la partie B 28 points.

partie B : travail écrit

3 12 points **problème ; temps indicatif environ 40 minutes**

titrages

On titre un monoacide inconnu par une solution de NaOH : on connaît :

- volume d'acide titré : 50,00 mL
- concentration de NaOH : 0,93 mol/L.

À partir du graphe joint en *annexe 3* :

- 3.1 déterminer la concentration de l'acide titré ;
- 3.2 déterminer le pK_a de trois manières différentes (c'est-à-dire : utiliser trois parties différentes de la courbe correspondant à trois lois chimiques différentes) ;

indications : utiliser l'abaque à disposition en s'aidant d'une règle pour déterminer avec précision le point d'équivalence (dessiner la construction graphique sur le graphe ; tracer aussi sur le graphe toutes les lignes repères utilisées, tant pour l'abscisse que pour l'ordonnée) ; justifiez toutes les réponses et montrez tous les calculs

4 6 points **problème ; temps indicatif environ 20 minutes**

structure moléculaire et stéréochimie

Soit l'acide mandélique de formule $(C_6H_5)C_{(a)}H(OH)C_{(b)}OOH$.

- 4.1 Représentez l'acide mandélique en perspective soignée ; ne développez que ce qui est utile pour la réponse : $C_{(a)}$, $C_{(b)}$ avec leurs groupes satellites ; les groupements $-C_6H_5$ et $-OH$ n'ont pas besoin d'être développés.
 - 4.2 Étudiez l'isomérisation dans cette formule, discutez et justifiez la réponse. Les isomères éventuels doivent être dessinés. Distinguez les isomères en leur attribuant une catégorie d'isomérisation.
-

5 4 points **problème quantitatif ; temps indicatif environ 10 minutes**
calculs d'équilibres de solubilité

Présentez tous les calculs et justifiez-les.

Le produit de solubilité de l'iodate d'yttrium est $1,12 \cdot 10^{-10} \text{ M}^4$.

Dans un bécher, on verse 30,00 mL d'une solution de chlorure d'yttrium YCl_3 de concentration $4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ et 50,00 mL d'une solution d'iodate de potassium KIO_3 de concentration $8,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$:

Montrez s'il se forme un précipité.

6 6 points **problème quantitatif ; temps indicatif environ 20 minutes**
calculs d'équilibres de solubilité

Présentez les calculs dans un tableau de résolution et justifiez-les.

Dans une solution de carbonate de sodium $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, on verse un excès de carbonate d'argent solide, de formule Ag_2CO_3 . On agite jusqu'à ce que l'équilibre s'établisse.

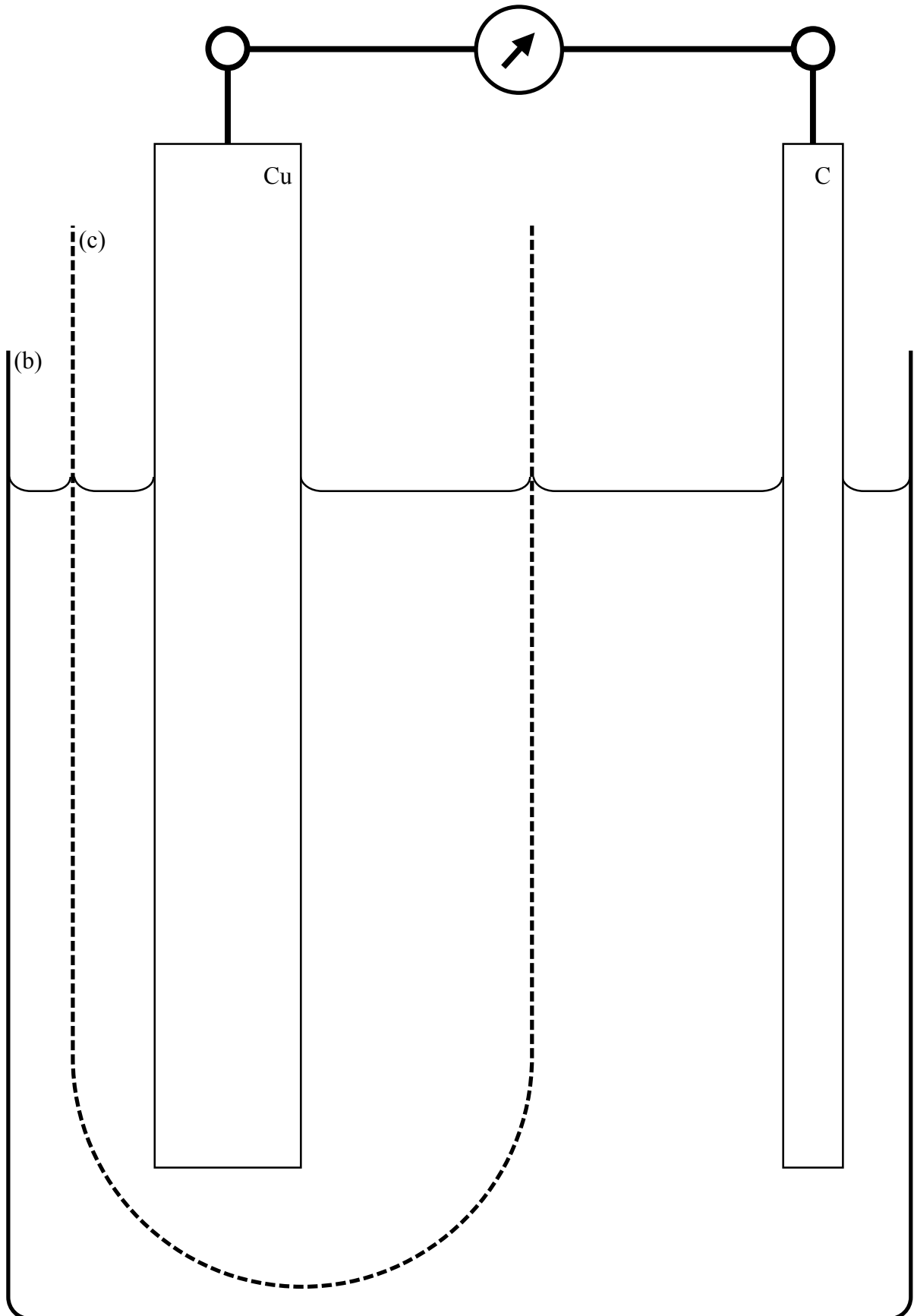
6.1 Calculez la concentration des ions Ag^+ en solution à l'équilibre.

6.2 L'approximation utilisée pour votre calcul est-elle justifiée? Commentez votre réponse.

classe de Jacques Henry

partie A — travail pratique et écrit
annexe 1 pour le problème 1

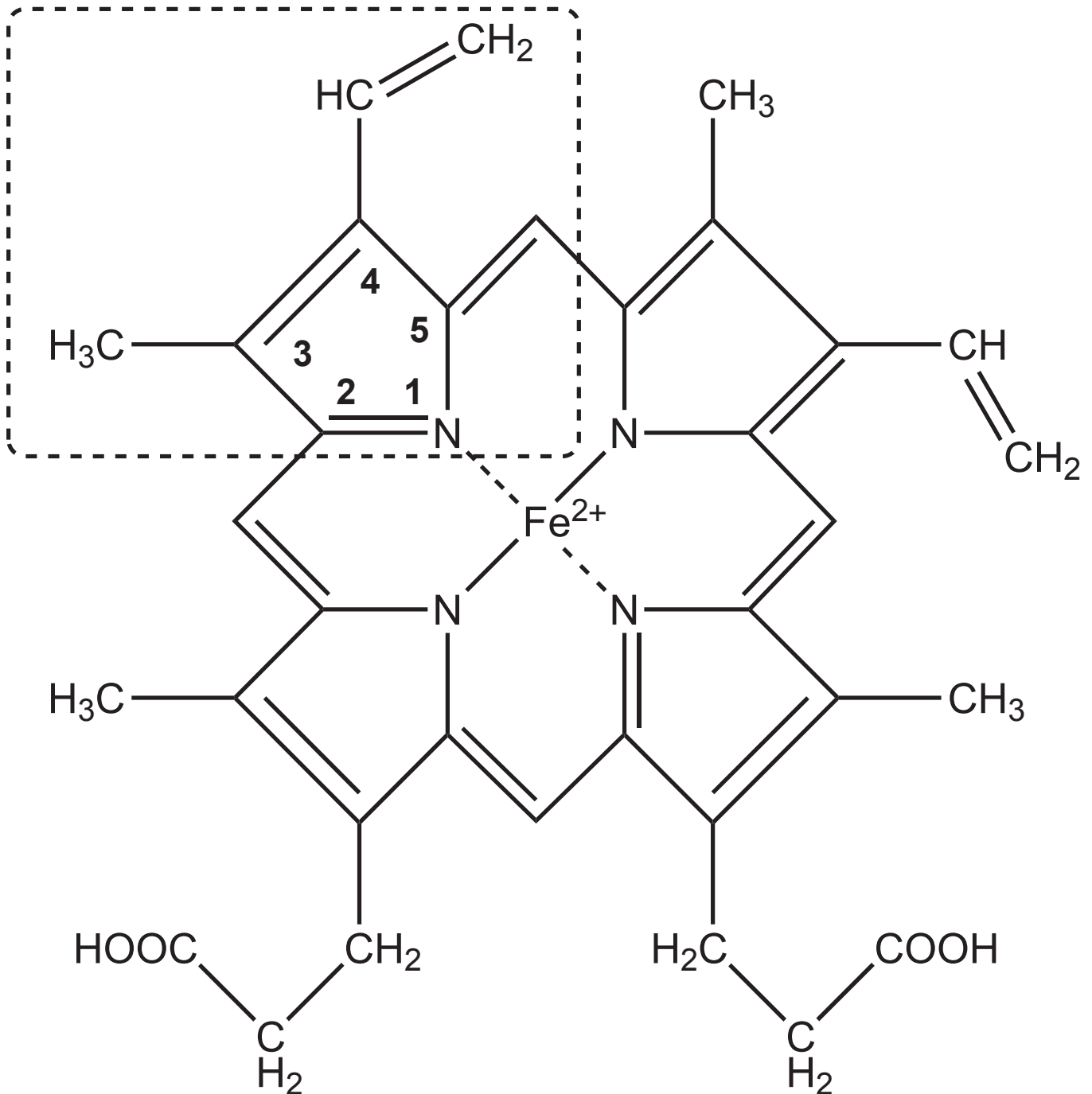
dessin à compléter : fonctionnement de la pile



classe de Jacques Henry

partie A – travail pratique et écrit
annexe 2 pour le problème 2

schéma à compléter : hème



classe de Jacques Henry

partie A — travail pratique et écrit
annexe 3 pour le problème 3

graphe à compléter :

