

Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 1997

Section: *B et C*

Branche: *CHIMIE*

Nom et prénom du candidat

septembre

- page 1 -

1. Les propriétés acides des composés carboxyliques: question de cours (7 pts)

1.1 Dissociation ionique en solution aqueuse de l'acide éthanoïque: expérience et généralisation (3.)

1.2 Interprétation électronique de l'acidité du groupement COOH: étude des différents effets. (4)

2. Force des acides carboxyliques et titrage d'un acide: transfert et calculs (10 pts)

On donne les valeurs pK_a des acides carboxyliques suivants:

acide trichloroéthanoïque: $pK_a = 0,7$

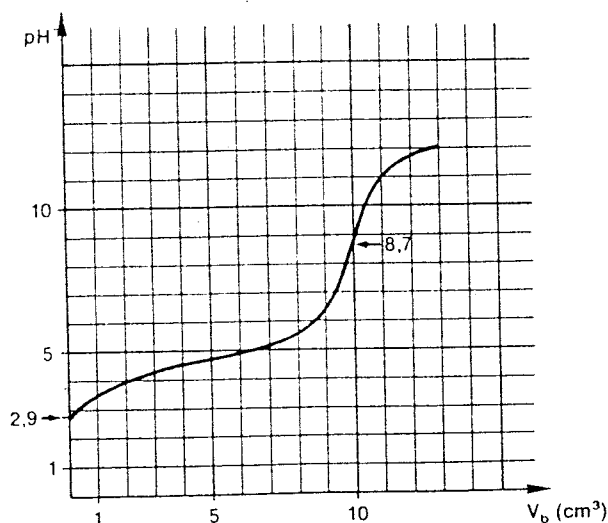
acide monochloroéthanoïque: $pK_a = 2,9$

acide méthanoïque: $pK_a = 3,8$

acide éthanoïque: $pK_a = 4,8$

2.1 Indiquer les formules de structure de ces acides et justifier leur différence d'acidité par rapport à l'acide méthanoïque. (3)

2.2 Un volume de 10,0 mL (cm^3) d'une solution de concentration formelle 0,10 mol / L de l'un de ces acides est dosée par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration formelle 0,10 mol / L. La courbe de titrage $\text{pH} = f(V_{\text{base ajouté}})$ est représentée ci-dessus



2.2 Par l'étude de la courbe, déterminer la nature de l'acide utilisé pour le titrage. Justifier votre réponse par deux arguments. (2)

Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 1997

Section: *B et C*

Branche: *CHIMIE*

Nom et prénom du candidat

- page 2 -

2.3 Justifier par le calcul, pourquoi le pH au point d'équivalence (pH_e) se situe dans le domaine basique. (2)

2.4 Recenser les différentes espèces chimiques présentes dans le mélange pour un volume de base ajouté de 9,0 mL (cm^3) et calculer leurs concentrations molaires. (3)

3. Acide benzoïque et phénol: transfert et calculs (12 pts)

On dispose d'une solution aqueuse d'acide benzoïque de concentration formelle $1,1 \times 10^{-2}$ mol/L et dont le pH est égal à 3,1. Une solution aqueuse de phénol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ de concentration formelle identique a un pH égal à 5,9.

3.1 Ecrire les deux équations du comportement acido-basique de l'acide benzoïque et du phénol dans l'eau, montrer les couples acide-base en jeu et comparer la force des deux acides. (2)

3.2 Ecrire l'expression de la constante d'acidité du phénol. Calculer sa valeur en vous basant sur la solution décrite plus haut. Comparer avec la valeur du tableau des couples acide-base ci-joint. (2)

3.3 En tant que composé hydroxylé, le phénol présente une acidité qui peut sembler étonnante. Donner une interprétation électronique de l'acidité du phénol en faisant appel à la mésomérie de la molécule. (3)

3.4 On dissout une masse $m = 1,16$ g de phénolate de sodium dans de l'eau de façon à obtenir un volume de $V = 250$ mL de solution. Ecrire la réaction de sa "dissociation" dans l'eau et calculer le pH de cette solution.

Quel volume d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (à 5%; $d = 1,06$) faut-il diluer à un volume de 1,0 L pour avoir une solution de même pH? (5)

4. Réactions d'addition électrophiles sur les alcènes: question de cours (10 pts)

Etudier la réaction d'addition électrophile du bromure d'hydrogène sur l'hex-1-ène:
Equations globales, règle et mécanisme réactionnel.

Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 1997

Section: *B et C*

Branche: *CHIMIE*

Nom et prénom du candidat

- page 3 -

5. Hydratation d'un alcène: transfert et calculs (14 pts)

5.1 On procède à l'hydratation du 2-méthylpent-2-ène par de l'eau acidulée à chaud et sous pression.

Ecrire l'équation-bilan de cette réaction à l'aide de formules semi-développées. Indiquer la formule du produit majoritaire A_1 et celle du produit minoritaire A_2 , ainsi que leurs noms scientifiques. Justifier. (3)

5.2 *Esquisser* le mécanisme réactionnel de cette hydratation et expliquer pourquoi il se forme un produit majoritaire et un produit minoritaire. (3)

5.3 L'un des produits obtenus est chiral. Identifier et représenter ses énantiomères par des formules de structure en perspective. (2)

5.4 Seulement l'un des produits de l'hydratation est oxydable par une solution aqueuse acide de permanganate de potassium. Etablir les demi-équations rédox et l'équation rédox correspondantes. Donner la formule de structure et le nom scientifique du produit obtenu. (3)

5.5 Calculer le volume de solution aqueuse acide de permanganate de potassium 0,20 molaire qu'il faut pour oxyder complètement une masse de $m = 5,10$ g de produit d'hydratation. (3)

6. Réactions acido-basiques: transfert et calculs (7 pts)

6.1 Ecrire les équations des réactions suivantes. Prévoir si elles seront complètes, partielles ou nulles.

a) acide fluorhydrique + lactate de sodium dissous donne (2)

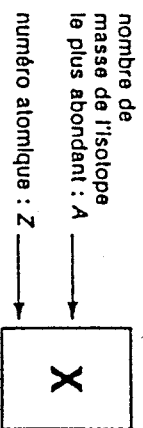
b) acide bromhydrique + cyanure de potassium dissous donne (2)

c) chlorure d'ammonium dissous + nitrite de sodium dissous donne (2)

6.2 Interpréter par des équations l'observation suivante: une solution aqueuse de sulfure de sodium est très basique et elle dégage une odeur d'oeufs pourris. (1)

Classification périodique des éléments

Période	Principaux groupes		Principaux groupes																	
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII				VIII								
1	¹ H hydrogène 1,01																⁴ He hélium 4,00			
2	³ Li lithium 6,94	⁴ Be béryllium 9,01	¹¹ B 5 bové 10,8	¹² C 6 carbone 12,0	¹⁴ N 7 azote 14,0	¹⁶ O 8 oxygène 16,0	¹⁹ F 9 fluor 19,0	²⁰ Ne 10 néon 20,2												
3	²³ Na 11 sodium 23,0	²⁴ Mg 12 magnésium 24,3	²⁷ Al 13 aluminium 27,0	²⁸ Si 14 silicium 28,1	³¹ P 15 phosphore 31,0	³² S 16 soufre 32,1	³⁵ Cl 17 chlore 35,5	⁴⁰ Ar 18 argon 39,9												
4	³⁹ K 19 potassium 39,1	⁴⁰ Ca 20 calcium 40,1	³⁹ K 19 potassium 39,1	⁴⁰ Ca 20 calcium 40,1	⁴⁵ Sc 21 scandium 45,0	⁴⁸ Ti 22 titane 47,9	⁵¹ V 23 vanadium 50,9	⁵² Cr 24 chrome 52,0	⁵⁵ Mn 25 manganèse 54,9	⁵⁶ Fe 26 fer 55,8	⁵⁹ Co 27 cobalt 58,9	⁵⁸ Ni 28 nickel 58,7	⁶³ Cu 29 cuivre 63,5	⁶⁴ Zn 30 zinc 65,4	⁶⁹ Ga 31 gallium 69,7	⁷⁴ Ge 32 germanium 72,6	⁷⁵ As 33 arsenic 74,9	⁸⁰ Se 34 sélénium 79,0	⁷⁹ Br 35 brome 79,9	⁸⁴ Kr 36 krypton 83,8
5	⁸⁵ Rb 37 rubidium 85,5	⁸⁸ Sr 38 strontium 87,6	⁸⁹ Y 39 yttrium 88,9	⁹⁰ Zr 40 zirconium 91,2	⁹³ Nb 41 niobium 92,9	⁹⁸ Mo 42 molybdène 95,9	⁴³ Tc 43 technetium 99,0	¹⁰² Ru 44 ruthénium 101,1	¹⁰³ Rh 45 rhodium 102,9	¹⁰⁶ Pd 46 palladium 106,4	¹⁰⁷ Ag 47 argent 107,9	¹¹⁴ Cd 48 cadmium 112,4	¹¹⁵ In 49 indium 114,8	¹²⁰ Sn 50 étain 118,7	¹²¹ Sb 51 antimoine 121,8	¹²⁸ Te 52 tellure 127,6	¹²⁷ I 53 iode 126,9	¹²⁹ Xe 54 xénon 131,3		
6	¹³³ Cs 55 césium 132,9	¹³⁸ Ba 56 barium 137,3	⁵⁷ Lf 57 lanthane 138,9	¹⁸⁰ Hf 72 hafnium 178,5	¹⁸¹ Ta 73 tantalum 180,9	¹⁸⁴ W 74 tungstène 183,9	¹⁸⁵ Re 75 rhenium 186,2	¹⁹² Os 76 osmium 190,2	¹⁹³ Ir 77 iridium 192,2	¹⁹⁵ Pt 78 platine 195,1	¹⁹⁷ Au 79 or 197,0	²⁰² Hg 80 mercure 200,6	²⁰⁵ Tl 81 thallium 204,4	²⁰⁸ Pb 82 plomb 207,2	²⁰⁹ Bi 83 bismuth 209,0	²¹⁰ Po 84 polonium 210	²¹⁸ At 85 astate 210	²²² Rn 86 radon 222		
7	²²³ Fr 87 francium 223	²²⁶ Ra 88 radium 226,1	⁸⁹ L 89 actinides	¹⁰⁴ Ku 104 kurchatovium 260	¹⁰⁵ Ha 105 hahnium 260	Éléments de transition														



Lanthanides

Actinides

¹³⁹ La 57 lanthane 138,9	¹⁴⁰ Ce 58 cérium 140,1	¹⁴¹ Pr 59 praseodyme 140,9	¹⁴⁴ Nd 60 néodyme 144,2	⁶¹ Pm prométhium 145	¹⁵² Sm 62 samarium 150,4	¹⁵³ Eu 63 europium 152,0	¹⁵⁸ Gd 64 gadolinium 157,3	¹⁵⁹ Tb 65 terbium 158,9	¹⁶² Dy 66 dysprosium 162,5	¹⁶⁵ Ho 67 holmium 164,9	¹⁶⁶ Er 68 erbium 167,3	¹⁶⁹ Tm 69 thulium 168,9	¹⁷⁴ Yb 70 ytterbium 173,0	¹⁷⁵ Lu 71 lutécium 175,0
²²⁷ Ac 89 actinium 227	²³² Th 90 thorium 232,0	²³¹ Pa 91 protactinium 231	²³⁸ U 92 uranium 238,0	²³⁷ Np 93 neptunium 237	²³⁹ Pu 94 plutonium 242	⁹⁵ Am américium 243	⁹⁶ Cm curium 247	⁹⁷ Bk berkélium 249	⁹⁸ Cf californium 251	⁹⁹ Es einsteinium 254	¹⁰⁰ Fm fermium 255	¹⁰¹ Md mendélévium 258	¹⁰² No nobélium 259	¹⁰³ Lw lawrencium 261

b) Couples acide-faible - base faible

NOM (acide, ion..)	acide	base	Nom	pK _a
hydronium	H ₃ O ⁺	H ₂ O	eau	-1,74
chlorique	HClO ₃	ClO ₃ ⁻	chlorate	-1
trichloroéthanoïque	CCl ₃ COOH	CCl ₃ COO ⁻	trichloroéthanoate	0,70
hexaqua thallium(III)	Tl(H ₂ O) ₆ ³⁺	Tl(OH)H ₂ O) ₅ ²⁺	pentaqua hydroxo thallium(III)	1,14
dichloroéthanoïque	HCCL ₂ COOH	HCCL ₂ COO ⁻	dichloroéthanoate	1,30
oxalique	HOCCOOH	HOCCOO ⁻	hydrogénéoxalate	1,30
sulfureux	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	hydrogénosulfite	1,80
hydrogénosulfate	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	sulfate	2,0
chloreux	HClO ₂	ClO ₂ ⁻	chlorite	2,0
phosphorique	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	dihydrogénophosphate	2,12
fluoroéthanoïque	CH ₂ FCOOH	CH ₂ FCOO ⁻	fluoroéthanoate	2,57
hexaqua gallium(III)	Ga(H ₂ O) ₆ ³⁺	Ga(OH)H ₂ O) ₅ ²⁺	pentaqua hydroxo gallium(III)	2,62
chloroéthanoïque	CH ₂ ClCOOH	CH ₂ ClCOO ⁻	chloroéthanoate	2,86
bromoéthanoïque	CH ₂ BrCOOH	CH ₂ BrCOO ⁻	bromoéthanoate	2,90
hexaqua vanadium(III)	V(H ₂ O) ₆ ³⁺	V(OH)H ₂ O) ₅ ²⁺	pentaqua hydroxo vanadium(III)	2,92
hexaqua fer(III)	Fe(H ₂ O) ₆ ³⁺	Fe(OH)H ₂ O) ₅ ²⁺	pentaqua hydroxo fer(III)	3,0
iodoéthanoïque	CH ₂ ICOOH	CH ₂ ICOO ⁻	iodoéthanoate	3,16
fluorhydrique	HF	F ⁻	fluorure	3,17
nitreux	HNO ₂	NO ₂ ⁻	nitrite	3,30
cyanique	HCNO	CNO ⁻	cyanate	3,66
hexaqua indium(III)	In(H ₂ O) ₆ ³⁺	In(OH)H ₂ O) ₅ ²⁺	pentaqua hydroxo indium(III)	3,7
formique	HCOOH	HCOO ⁻	formiate	3,75
lactique	CH ₃ CHOHCOOH	CH ₃ CHOHCOO ⁻	lactate	3,86
benzoïque	C ₆ H ₅ COOH	C ₆ H ₅ COO ⁻	benzoate	4,20
anilinium	C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺	C ₆ H ₅ NH ₂	aniline	4,62
éthanoïque	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	éthanoate	4,75
propanoïque	C ₂ H ₅ COOH	C ₂ H ₅ COO ⁻	propanoate	4,87
hexaqua scandium(III)	Sc(H ₂ O) ₆ ³⁺	Sc(OH)H ₂ O) ₅ ²⁺	pentaqua hydroxo scandium(III)	4,93

Acides et bases

hexaqua aluminium(III)	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$\text{Al}(\text{OH})\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$	pentaqua hydroxo aluminium(III)	4,95
pyridinium	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	pyridine	5,16
hydroxylammonium	NH_3OH^+	NH_2OH	hydroxylamine	6,00
dioxyde de carbone	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	HCO_3^-	hydrogénocarbonate	6,35
sulfhydrique	H_2S	HS^-	hydrogénosulfure	7,0
dihydrogénophosphate	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	hydrogénophosphate	7,20
hypochloreux	HClO	ClO^-	hypochlorite	7,30
hexaqua zinc(II)	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$\text{Zn}(\text{OH})\text{H}_2\text{O})_5^+$	pentaqua hydroxo zinc(II)	8,96
hexaqua cadmium(II)	$\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$\text{Cd}(\text{OH})\text{H}_2\text{O})_5^+$	pentaqua hydroxo cadmium(II)	9,0
ammonium	NH_4^+	NH_3	ammoniac	9,20
borique	H_3BO_3	H_2BO_3^-	borate	9,23
cyanhydrique	HCN	CN^-	cyanure	9,31
anilinium	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	aniline	9,37
triméthylammonium	$(\text{CH}_3)_3\text{NH}_3^+$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	triméthylamine	9,90
phénol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	phénolate	10
hydrogénocarbonate	HCO_3^-	CO_3^{2-}	carbonate	10,32
éthylammonium	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	éthylamine	10,67
méthylammonium	CH_3NH_3^+	CH_3NH_2	méthylamine	10,72
diéthylammonium	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	diéthylamine	11,00
diméthylammonium	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	diméthylamine	11,02
hydrogénophosphate	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	phosphate	12,3
hydrogénosulfure	HS^-	S^{2-}	sulfure	15,0
eau	H_2O	OH^-	hydroxyde	15,74