

Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2012

Section: B et C

Branche: chimie

Numéro d'ordre du candidat

ANN = application non numérique (20), QC = question cours (19), AN = application numérique (21)

I. Réactivité des cycles aromatiques

5 points

On désire réaliser une substitution électrophile par le dichlore dans le benzaldéhyde.

- a. Etablir les différentes formes contributives à la mésomérie du benzaldéhyde. (ANN 2)
- b. Déterminer et justifier la ou les position(s) possible(s) du groupement chloro dans le cycle aromatique. (ANN 1)
- c. Etablir l'équation chimique globale en utilisant les formules de structure et en indiquant le catalyseur. (ANN 2)

II. Identification d'un alcool inconnu

12 points

On désire identifier un alcool non cyclique saturé inconnu. Pour ce faire, une solution 0,75 M de permanganate de potassium est versée au goutte-à-goutte dans 2,64 g de cet alcool en milieu acide. Il faut verser jusqu'à 32 ml de la solution, jusqu'à ce que l'alcool soit totalement oxydé.

- a. Etablir l'équation d'oxydoréduction (utiliser la formule générale de l'alcool). (ANN 4)
- b. Calculer la masse molaire de l'alcool et déduire la formule brute. (AN 4)

Lorsque cet alcool est oxydé en présence du catalyseur cuivre, le réactif de Schiff rougit en présence des produits de cette réaction.

- c. Quelles sont la formule semi-développée et le nom de cet alcool, sachant que la molécule renferme un carbone asymétrique ? (ANN 2)
- d. Représenter la formule spatiale de l'énantiomère de configuration R (en nomenclature CIP). (ANN 1)
- e. Représenter ce même énantiomère en projection de Newman le long de l'axe C1 → C2 dans sa conformation la plus stable. (ANN 1)

III. Estérification

9 points

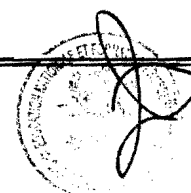
- a. Etablir l'équation de la condensation de l'acide éthanoïque avec le propan-2-ol. (ANN 1)
- b. Comment peut-on déplacer l'équilibre de cette réaction en se basant sur le principe de Le Chatelier ? (QC 3)
- c. Etablir la réaction chimique qui permet de modifier l'acide éthanoïque en une substance plus active envers les réactifs nucléophiles. Expliquer pourquoi cet acide modifié augmente le rendement de l'estérification. (QC 3)
- d. Etablir l'équation d'estérification de l'acide nitrique avec l'éthanediol. (ANN 2)

IV. Propriétés de composés organiques

11 points

- a. Comparer la volatilité des alcools avec celle des aldéhydes et celle des hydrocarbures de masse moléculaire comparable. Expliquer ! (QC 6)
- b. Présenter et expliquer les différences entre les forces basiques de l'ammoniac et des amines primaires, secondaires et tertiaires. (QC 5)

A12



Examen de fin d'études secondaires 2012

Section: B et C

Branche: chimie

Numéro d'ordre du candidat

V. Les acides et les bases

12 points

- Quelle est la différence entre une base d'Arrhenius et une base de Brønsted ? (QC 2)
- Etablir l'équation de la réaction de protolyse qui se déroule lorsque l'on réunit de l'acide hypochloreux avec du nitrite de potassium. Indiquer et justifier si la réaction est complète (\rightarrow), équilibrée (\rightleftharpoons) ou nulle (\leftarrow). (ANN 2)
- Le pH d'une solution aqueuse de méthylamine vaut 12. 25 ml de cette solution sont dilués à 200 ml. Calculez le pH de la solution diluée, ainsi que le degré de dissociation de la méthylamine avant et après la dilution. Interprétez la variation du degré de dissociation. (AN 7 + ANN 1)

VI. Titrage de l'acide méthanoïque

11 points

- 10 ml de solution aqueuse d'acide méthanoïque de concentration inconnue sont titrés par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration égale à $0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Le point d'équivalence est atteint après un ajout de 14 ml de solution de base.
- Etablir l'équation de la réaction entre l'acide et la base. (ANN 1)
 - Calculer la concentration initiale de l'acide méthanoïque. (AN 1)
 - Calculer le pH de la solution d'acide méthanoïque avant le titrage. (AN 2)
 - Calculer le pH de la solution après un ajout de 20 ml de solution d'hydroxyde de soude. (AN 2)
 - Calculer le pH de la solution au point d'équivalence. (AN 2)
 - Calculer le volume de solution d'hydroxyde de soude nécessaire pour obtenir un pH de 5. (AN 3)

2/2

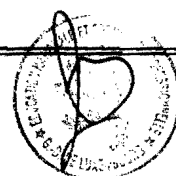


TABLEAU PERIODIQUE DES ELEMENTS

groupes

principaux

1 IA 2 IIA

13 IIIA 14 IVA 15 VA 16 VIA 17 VIIA 18 VIIIA

1	1,0 1 H																	4,0 2 He	1
2	6,9 3 Li	9,0 4 Be	<i>groupes secondaires métaux de transition</i>										10,8 5 B	12,0 6 C	14,0 7 N	16,0 8 O	19,0 9 F	20,2 10 Ne	2
3	23,0 11 Na	24,3 12 Mg	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIIIB	9 VIIIB	10 VIIIB	11 IB	12 IIB	27,0 13 Al	28,1 14 Si	31,0 15 P	32,1 16 S	35,5 17 Cl	39,9 18 Ar	3
4	39,1 19 K	40,1 20 Ca	45,0 21 Sc	47,9 22 Ti	50,9 23 V	52,0 24 Cr	54,9 25 Mn	55,8 26 Fe	58,9 27 Co	58,7 28 Ni	63,5 29 Cu	65,4 30 Zn	69,7 31 Ga	72,6 32 Ge	74,9 33 As	79,0 34 Se	79,9 35 Br	83,8 36 Kr	4
5	85,5 37 Rb	87,6 38 Sr	88,9 39 Y	91,2 40 Zr	92,9 41 Nb	95,9 42 Mo	99 43 Tc	101,1 44 Ru	102,9 45 Rh	106,4 46 Pd	107,9 47 Ag	112,4 48 Cd	114,8 49 In	118,7 50 Sn	121,8 51 Sb	127,6 52 Te	126,9 53 I	131,3 54 Xe	5
6	132,9 55 Cs	137,3 56 Ba	57 bis 71 <i>La-Lu</i>	178,5 72 Hf	180,9 73 Ta	183,8 74 W	186,2 75 Re	190,2 76 Os	192,2 77 Ir	195,1 78 Pt	197,0 79 Au	200,6 80 Hg	204,4 81 Tl	207,2 82 Pb	209,0 83 Bi	209 84 Po	210 85 At	222 86 Rn	6
7	223 87 Fr	226 88 Ra	89 bis 103 <i>Ac-Lr</i>	261 104 Rf	262 105 Db	263 106 Sg	262 107 Bh	265 108 Hs	268 109 Mt	269 110 Uun	272 111 Uuu	277 112 Uub		289 114 Uuq		289 116 Uuh		293 118 Uuo	7

<i>lanthanides</i>	138,9 57 La	140,1 58 Ce	140,9 59 Pr	144,2 60 Nd	147 61 Pm	150,4 62 Sm	152,0 63 Eu	157,3 64 Gd	158,9 65 Tb	162,5 66 Dy	164,9 67 Ho	167,3 68 Er	168,9 69 Tm	173,0 70 Yb	175,0 71 Lu
<i>actinides</i>	227 89 Ac	232 90 Th	231 91 Pa	238 92 U	237 93 Np	244 94 Pu	243 95 Am	247 96 Cm	247 97 Bk	251 98 Cf	252 99 Es	257 100 Fm	258 101 Md	259 102 No	260 103 Lr



Tableau des pKa
(abréviations : ac. = acide ; cat. = cation ; an. = anion)

acides forts (plus forts que H ₃ O ⁺) HI, HBr, HCl, HClO ₄ , HNO ₃ , H ₂ SO ₄	bases de force négligeable
---	-----------------------------------

cat. hydronium	H ₃ O ⁺	H ₂ O	eau	-1,74
ac. chlorique	HClO ₃	ClO ₃ ⁻	an. chlorate	-1,00
ac. trichloroéthanique	CCl ₃ COOH	CCl ₃ COO ⁻	an. trichloroéthanoate	0,70
ac. iodique	HIO ₃	IO ₃ ⁻	an. iodate	0,80
cat. hexaqua thallium III	Tl(H ₂ O) ₆ ³⁺	Tl(OH)(H ₂ O) ₅ ²⁺	cat. pentaqua hydroxo thallium III	1,14
ac. oxalique	HOOC ₂ COOH	HOOC ₂ COO ⁻	an. hydrogénéooxalate	1,23
ac. dichloroéthanique	CHCl ₂ COOH	CHCl ₂ COO ⁻	an. dichloroéthanoate	1,26
ac. sulfureux	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	an. hydrogénosulfite	1,80
an. hydrogénosulfate	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	an. sulfate	1,92
ac. chloreux	HClO ₂	ClO ₂ ⁻	an. chlorite	2,00
ac. phosphorique	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	an. dihydrogénophosphate	2,12
ac. fluoroéthanique	CH ₂ FCOOH	CH ₂ FCOO ⁻	an. fluoroéthanoate	2,57
cat. hexaqua gallium III	Ga(H ₂ O) ₆ ³⁺	Ga(OH)(H ₂ O) ₅ ²⁺	cat. pentaqua hydroxo gallium III	2,62
cat. hexaqua fer III	Fe(H ₂ O) ₆ ³⁺	Fe(OH)(H ₂ O) ₅ ²⁺	cat. pentaqua hydroxo fer III	2,83
ac. chloroéthanique	CH ₂ ClCOOH	CH ₂ ClCOO ⁻	an. chloroéthanoate	2,86
ac. bromoéthanique	CH ₂ BrCOOH	CH ₂ BrCOO ⁻	an. bromoéthanoate	2,90
cat. hexaqua vanadium III	V(H ₂ O) ₆ ³⁺	V(OH)(H ₂ O) ₅ ²⁺	cat. pentaqua hydroxo vanadium III	2,92
ac. nitreux	HNO ₂	NO ₂ ⁻	an. nitrite	3,14
ac. iodoéthanique	CH ₂ I ₂ COOH	CH ₂ I ₂ COO ⁻	an. iodoéthanoate	3,16
ac. fluorhydrique	HF	F ⁻	an. fluorure	3,17
ac. acétylsalicylique	C ₈ H ₇ O ₂ COOH	C ₈ H ₇ O ₂ COO ⁻	an. acétylsalicylate	3,48
ac. cyanique	HOCN	OCN ⁻	an. cyanate	3,66
ac. méthanoïque	HCOOH	HCOO ⁻	an. méthanoate	3,75
ac. lactique	CH ₃ CHOHCOOH	CH ₃ CHOHCOO ⁻	an. lactate	3,87
ac. ascorbique	C ₆ H ₈ O ₆	C ₆ H ₇ O ₆ ⁻	an. ascorbate	4,17
ac. benzoïque	C ₆ H ₅ COOH	C ₆ H ₅ COO ⁻	an. benzoate	4,19
cat. anilinium	C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺	C ₆ H ₅ NH ₂	aniline	4,62



ac. éthanoïque	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	an. éthanoate	4,75
ac. propanoïque	CH ₃ CH ₂ COOH	CH ₃ CH ₂ COO ⁻	an. propanoate	4,87
cat. hexaqua aluminium	Al(H ₂ O) ₆ ³⁺	Al(OH)(H ₂ O) ₅ ²⁺	cat. pentaqua hydroxo aluminium	4,95
cat. pyridinium	C ₅ H ₅ NH ⁺	C ₅ H ₅ N	pyridine	5,25
cat. hydroxylammonium	NH ₃ OH ⁺	NH ₂ OH	hydroxylamine	6,00
dioxyde de carbone (aq)	CO ₂ + H ₂ O	HCO ₃ ⁻	an. hydrogénocarbonate	6,12
ac. sulfhydrique	H ₂ S	HS ⁻	an. hydrogénosulfure	7,04
an. hydrogénosulfite	HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	an. sulfite	7,20
an. dihydrogénophosphate	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	an. hydrogénophosphate	7,21
ac. hypochloreux	HClO	ClO ⁻	an. hypochlorite	7,55
cat. hexaqua cadmium	Cd(H ₂ O) ₆ ²⁺	Cd(OH)(H ₂ O) ₅ ⁺	cat. pentaqua hydroxo cadmium	8,50
cat. hexaqua zinc	Zn(H ₂ O) ₆ ²⁺	Zn(OH)(H ₂ O) ₅ ⁺	cat. pentaqua hydroxo zinc	8,96
cat. ammonium	NH ₄ ⁺	NH ₃	ammoniac	9,20
ac. borique	H ₃ BO ₃	H ₂ BO ₃ ⁻	an. borate	9,23
ac. hypobromeux	HBrO	BrO ⁻	an. hypobromite	9,24
ac. cyanhydrique	HCN	CN ⁻	an. cyanure	9,31
cat. triméthylammonium	(CH ₃) ₃ NH ⁺	(CH ₃) ₃ N	triméthylamine	9,87
phénol	C ₆ H ₅ OH	C ₆ H ₅ O ⁻	an. phénolate	9,89
an. hydrogénocarbonate	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	an. carbonate	10,25
ac. hypoiodeux	HIO	IO ⁻	an. hypoiodite	10,64
cat. méthylammonium	CH ₃ NH ₃ ⁺	CH ₃ NH ₂	méthylamine	10,70
cat. éthylammonium	CH ₃ CH ₂ NH ₃ ⁺	CH ₃ CH ₂ NH ₂	éthylamine	10,75
cat. triéthylammonium	(C ₂ H ₅) ₃ NH ⁺	(C ₂ H ₅) ₃ N	triéthylamine	10,81
cat. diméthylammonium	(CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺	(CH ₃) ₂ NH	diméthylamine	10,87
cat. diéthylammonium	(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ ⁺	(C ₂ H ₅) ₂ NH	diéthylamine	11,10
an. hydrogénophosphate	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	an. phosphate	12,32
an. hydrogénosulfure	HS ⁻	S ²⁻	an. sulfure	12,90
eau	H ₂ O	OH ⁻	anion hydroxyde	15,74

acides de force négligeable

bases fortes
(plus fortes que OH⁻)
O²⁻, NH₂⁻, anion alcoolate RO⁻)

