

Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2000	Nom et prénom du candidat:
Section: <i>B/C</i>
Branche: <i>chimie</i> <i>repêchage</i>

[C = question de cours; AN = appl. numérique; ANN = appl. non-numérique]

I. Alcènes (16 pts.)

- 1) Pour le hex-1-ène, désigner les nuages qui se recouvrent pour former la liaison
 - a) entre les atomes C_1 et C_2 ,
 - b) entre les atomes C_3 et C_4 . [ANN:3]
- 2) Montrer par des équations globales que l'addition du bromure d'hydrogène sur le hex-1-ène peut donner deux produits différents, puis expliquer à l'aide du mécanisme réactionnel et de l'effet I que l'un des deux se forme préférentiellement. [C:10]
- 3) Pour le produit principal obtenu en 2),
 - a) représenter les formules spatiales d'une paire d'énantiomères R et S,
 - b) dessiner la projection de Newman d'un conformère décalé vu le long de l'axe $C_2 \longrightarrow C_3$. [ANN:3]

II. Alcools et corps dérivés (20 pts.)

- 1) a) Ecrire l'équation globale de l'estérification entre l'éthanol et l'acide éthanoïque. [C:1]
b) Expliquer comment le marquage isotopique a aidé à élucider le mécanisme de l'estérification. [C:2]
- 2) a) Etablir l'équation chimique de la polycondensation de l'éthanediol avec l'acide benzène-1,4-dioïque (= acide téréphtalique). Enumérer les usages du polyester formé. [C:4]
b) Donner deux autres noms pour le propanetriol et établir l'équation de la formation d'une graisse à partir du propanetriol. [C:3]
- 3) On considère 3 alcools A, B et C dont la chaîne carbonée principale possède trois atomes de carbone.
 - a) On réalise l'oxydation ménagée de ces trois alcools: A donne A_1 ; B ne réagit pas ; C donne C_1 .
 - b) A_1 et C_1 donnent un précipité jaune avec la DNPH; par contre seul A_1 réagit avec la liqueur de Fehling.

Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2000	Nom et prénom du candidat:
Section: <i>B/C</i>
Branche: <i>chimie</i>

c) Si on compare les formules brutes de A_1 et C_1 , on constate que ces deux corps sont isomères.
Déduire de ces expériences les formules semi-développées et les noms de A, B, C, A_1 et C_1 . Préciser à quelles familles appartiennent A_1 et C_1 et indiquer pour chaque alcool sa classe.

[ANN:10]

III. Ethylamine et titrage (15 pts.)

- 1) Comparer la temp. d'ébullition de l'éthylamine ($M=45$ g/mol) qui vaut 17°C avec celle d'autres corps de masse molaire similaire et interpréter les différences:
 - a) propane ($M=44$ g/mol): $t_{\text{éb}} = -42^\circ\text{C}$
 - b) éthanol ($M=46$ g/mol): $t_{\text{éb}} = 78^\circ\text{C}$
 - c) fluorure de sodium ($M=42$ g/mol): $t_{\text{éb}} = 1695^\circ\text{C}$ [ANN:3]
- 2) Etablir l'équation chimique de la réaction d'un excès d'éthylamine avec le chlorure de benzoyle. [ANN:2]
- 3) On prélève 30 ml d'une solution aqueuse d'éthylamine $6 \cdot 10^{-2}$ M et l'on titre avec de l'acide chlorhydrique 0,1 M.
 - a) Montrer que cette réaction est complète. [AN:1]
 - b) Quel volume de HCl doit-on ajouter pour atteindre le point d'équivalence? [AN:1]
 - c) Déterminer le pH au point d'équivalence ainsi qu'au point de demi-équivalence. [AN:3]
 - d) Calculer le pH après ajout de 12,0 ml de HCl. [AN:3]
 - e) Le jaune d'alizarine est un indicateur coloré avec $K_a = 10^{-11}$. Peut-on l'utiliser pour ce titrage? Justifier. [ANN:2]

IV. pH et pK_a (9 pts.)

- 1) Déterminer le pH des solutions suivantes, toutes 0,25 M:
 - a) NaNO_3 ; b) NaNO_2 ; c) NH_4ClO [AN:5]
- 2) Calculer le pK_a du couple acide/base concerné:
 - a) pour une solution 0,1 M de chlorure de hexaqua cobalt (III) qui a un pH de 3,00 [AN:2]
 - b) pour une solution 0,1 M d'acide acrylique ($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$) dont le degré de dissociation est ~~0,024~~ 0,024. [AN:2]

Tableau des pK_a

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

acides forts (plus forts que H ₃ O ⁺) HCl, HI, HBr, HClO ₄ , HNO ₃ , H ₂ SO ₄		bases négligeables		
cat. hydronium	H ₃ O ⁺	H ₂ O	eau	-1,74
ac. chlorique	HClO ₃	ClO ₃ ⁻	an. chlorate	-1,00
ac. trichloroéthanoïque	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	HO ₂ C-COOH	HO ₂ C-COO ⁻	an. hydrogénéoxalate	1,23
ac. dichloroéthanoïque	CHCl ₂ COOH	CHCl ₂ COO ⁻	an. dichloroéthanoate	1,26
ac. sulfureux	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	an. hydrogénéosulfite	1,80
an. hydrogénéosulfate	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. fluoroéthanoïque	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
ac. chloroéthanoïque	CH ₂ ClCOOH	CH ₂ ClCOO ⁻	an. chloroéthanoate	2,86
ac. bromoéthanoïque	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
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. lactique	CH ₃ CHOHCOOH	CH ₃ CHOHCOO ⁻	an. lactate	3,08
ac. nitreux	HNO ₂	NO ₂ ⁻	an. nitrite	3,14
ac. iodoéthanoïque	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. 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_3COOH	CH_3COO^-	an. éthanoate	4,75
ac. propanoïque	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$	an. propanoate	4,87
cat. hexaqua aluminium	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$	cat. pentaqua hydroxo aluminium	4,95
cat. pyridinium	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	pyridine	5,25
cat. hydroxylammonium	NH_3OH^+	NH_2OH	hydroxylamine	6,00
dioxyde de carbone	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	HCO_3^-	an. hydrogénocarbonate	6,12
ac. sulfhydrique	H_2S	HS^-	an. hydrogénosulfure	7,04
an. hydrogénosulfite	HSO_3^-	SO_3^{2-}	an. sulfite	7,20
an. dihydrogéné-phosphate	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	an. hydrogénophosphate	7,21
ac. hypochloreux	HClO	ClO^-	an. hypochlorite	7,55
cat. hexaqua cadmium	$\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$\text{Cd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^+$	cat. pentaqua hydroxo cadmium	8,50
cat. hexaqua zinc	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^+$	cat. pentaqua hydroxo zinc	8,96
cat. ammonium	NH_4^+	NH_3	ammoniac	9,20
ac. borique	H_3BO_3	H_2BO_3^-	an. borate	9,23
ac. hypobromeux	HBrO	BrO^-	an. hypobromite	9,24
ac. cyanhydrique	HCN	CN^-	an. cyanure	9,31
cat. triméthylammonium	$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	triméthylamine	9,87
phénol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	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_3NH_3^+	CH_3NH_2	méthylamine	10,70
cat. éthylammonium	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	éthylamine	10,75
cat. triéthylammonium	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	triéthylamine	10,81
cat. diméthylammonium	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	diméthylamine	10,87
cat. diéthylammonium	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	diéthylamine	11,10
an. hydrogénosulfure	HS^-	S^{2-}	an. sulfure	11,96
an. hydrogénophosphate	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	an. phosphate	12,67
eau	H_2O	OH^-	an. hydroxyde	15,74

acides négligeables

bases fortes
(plus fortes que OH^-)
 O^{2-} , NH_2^- , anion alcoolate