

## Epreuve écrite

**Examen de fin d'études secondaires 2009**

**Sections: B et C**

**Branche: CHIMIE**

**Numéro d'ordre du candidat**

\_\_\_\_\_

*QC – Questions de cours – 21 pts    ANN – Applications non numériques – 20 pts    AN – Applications numériques – 19 pts*

### **I. Mécanismes réactionnels – 20 pts**

#### **A. Polymérisation du styrène en polystyrène**

En présence du catalyseur peroxyde de dibenzoyle, le styrène polymérise pour former le polystyrène.

- a. Dresser l'équation chimique de la polymérisation. QC1
- b. Suivant quel type de mécanisme réactionnel la réaction se déroule-t-elle ? QC1
- c. Commenter le rôle joué par l'initiateur peroxyde de dibenzoyle. QC3
- d. Dresser l'équation chimique de l'étape d'initiation. QC2
- e. Dresser le schéma réactionnel de la réaction en chaîne. QC3

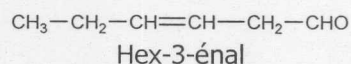
#### **B. Synthèse d'un ester à partir du chlorure de propanoyle**

On se propose de synthétiser le propanoate de pentyle à partir du chlorure de propanoyle.

- f. Afin de pouvoir effectuer cette réaction, il faut d'abord faire réagir l'acide propanoïque avec le pentachlorure de phosphore pour former le chlorure de propanoyle. En dresser l'équation chimique. ANN1
- g. Dresser la formule semi-développée du propanoate de pentyle. ANN1
- h. Dresser l'équation chimique de la réaction permettant la synthèse du propanoate de pentyle à partir du chlorure de propanoyle et de l'alcool nécessaire. Utiliser les formules semi-développées. ANN2
- i. Indiquer le nom de l'alcool utilisé. ANN1
- j. Décrire les polarisations des liaisons du chlorure de propanoyle et de l'alcool et illustrer à l'aide d'un schéma. QC2
- k. Dresser le mécanisme réactionnel de cette réaction d'estérification en milieu basique décrite au point h. Utiliser les formules générales. QC3

### **II. De la chimie du gazon – 10 pts**

Le hex-3-énal est un liquide incolore, huileux qui présente une odeur intense d'herbe fraîchement coupée. C'est d'ailleurs le principal arôme émis lorsque le gazon ou d'autres végétaux sont coupés.



- a. Le hex-3-énal présente une isomérisation de configuration. De quel type d'isomérisation de configuration s'agit-il ? Dresser la formule de structure des deux isomères de configuration et désigner-les selon la nomenclature en vigueur. ANN2
- b. Quel réactif permet de distinguer le hex-3-énal du hex-3-én-1-ol ? Qu'observe-t-on dans ce cas ?  
ANN1

Le hex-3-énal peut être obtenu par oxydation du hex-3-én-1-ol.

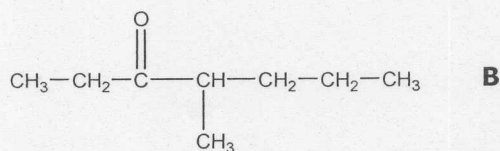
- c. Dresser le système rédox correspondant à l'oxydation du hex-3-én-1-ol (en aldéhyde !) en présence de dichromate de potassium en milieu acide. ANN2

Afin d'isoler le hex-3-énal du mélange réactionnel et de déterminer le rendement de la réaction d'oxydation, on ajoute un excès d'hydrogénosulfite de sodium au mélange réactionnel.

- d. Dresser l'équation chimique de la réaction de précipitation de l'aldéhyde avec l'hydrogénosulfite de sodium. ANN1
- e. Sachant que l'on part de 118,2 cm<sup>3</sup> de hex-3-én-1-ol ( $\rho=0,846 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) et que l'on obtient 151,6 g de précipité, calculer le rendement de la réaction d'oxydation. On admet que la réaction de précipitation est complète. AN4

### III. Phéromone d'alarme d'une fourmi – 10 pts

La molécule ci-dessous constitue la phéromone d'alarme d'une fourmi que l'on trouve au sud-ouest des Etats-Unis. La fourmi sécrète cette phéromone d'alarme en cas de danger et déclenche ainsi un comportement agressif chez les autres individus.



- Indiquer le nom systématique de cette molécule selon la nomenclature IUPAC. **ANN1**
- Cette molécule présente-t-elle une isomérisation de configuration ? Si oui, dresser les formules spatiales des isomères de configuration et indiquer leurs noms selon la nomenclature en vigueur. **ANN2**
- Calculer le pourcentage de masse en oxygène de **B**. **AN1**
- Dresser la formule semi-développée d'un isomère de position de **B**. **ANN1**

On vous propose de synthétiser la molécule **B** à partir de l'alcool correspondant (appelé **A**) par oxydation catalytique par le dioxygène en présence de cuivre métallique.

- Dresser la formule semi-développée de l'alcool **A** et indiquer son nom systématique. **ANN1**
- Dresser l'équation de cette réaction. **ANN1**
- Si on compare les températures d'ébullition d'un alcool et d'une cétone de structures moléculaires semblables, comme ici **A** et **B**, laquelle des deux substances présente en général la température d'ébullition la plus élevée : l'alcool ou la cétone ? Motiver en vous basant sur des considérations électroniques. **QC2**
- L'alcool **A** serait-il également oxydable par le réactif de FEHLING ? Motiver brièvement. **ANN1**

### IV. Identification de deux acides inconnus – 20 pts

Dans un laboratoire, on trouve deux flacons sans étiquette qui contiennent chacun une solution aqueuse incolore de pH inférieur à 7.

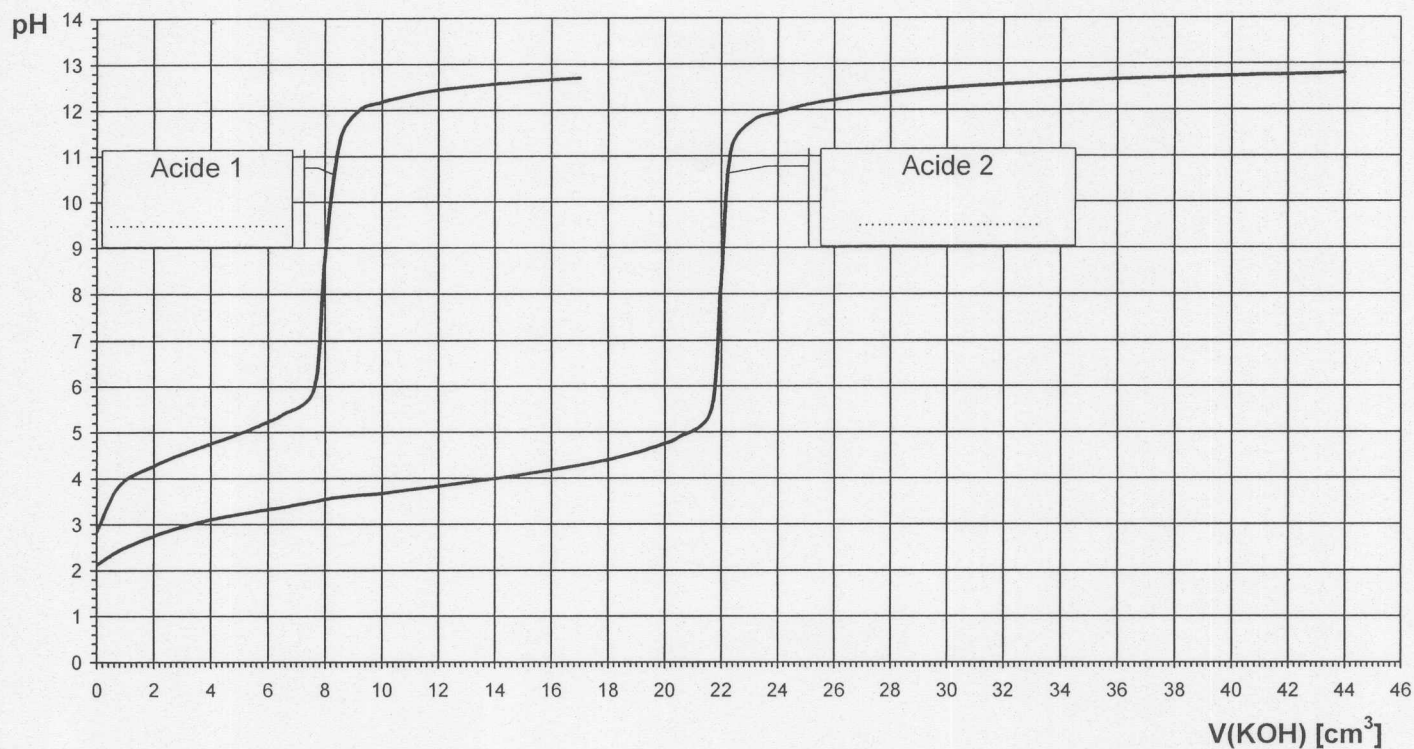
- De par leur odeur piquante caractéristique rappelant celle des acides carboxyliques, il pourrait s'agir de solutions d'acide méthanoïque et d'acide éthanoïque.
- Les concentrations des deux solutions sont inconnues.

Afin d'identifier les deux acides et de déterminer leurs concentrations, on effectue deux titrages successifs de 10 cm<sup>3</sup> de chaque solution d'acide carboxylique par une solution de KOH 0,15 M. Les courbes de dosage se présentent ci-dessous.

- Dresser l'équation de la protolyse d'un acide carboxylique R-COOH par une base forte. **QC1**
- Déterminer graphiquement les pK<sub>a</sub> des deux acides faibles. En vous basant sur les valeurs des pK<sub>a</sub> de l'acide méthanoïque et de l'acide éthanoïque du tableau des pK<sub>a</sub>, identifier les acides **1** et **2**. **ANN2**
- De l'acide méthanoïque et de l'acide éthanoïque, lequel est l'acide le plus fort (à concentrations égales) ? En donner une explication en vous basant sur leur structure électronique (avec schéma). **QC3**
- Déterminer les points d'équivalence et calculer les concentrations molaires des solutions acides. **AN3**
- Pour l'acide **2**, calculer le degré de dissociation de la solution initiale. **AN2**
- Pour la courbe de titrage de l'acide **1**, vérifier par le calcul le pH
  - au point d'équivalence. **AN3**
  - après ajout de 6 cm<sup>3</sup> de KOH 0,15 M. **AN3**
- Afin de suivre le titrage, on ajoute quelques gouttes de bleu de thymol (pK<sub>a</sub> = 8,9) au mélange réactionnel. Pour la courbe de titrage de l'acide **1**, calculer le rapport des concentrations des formes basique Ind<sup>-</sup> et acide HInd de l'indicateur au point d'équivalence. Laquelle des deux formes sera prépondérante au point d'équivalence ? Motiver par un calcul. **AN2**
- Calculer le pH de la solution initiale de KOH 0,15 M utilisée pour le titrage. **AN1**

graphique : voir p. 3

pH en fonction du volume de KOH 0,15 M ajouté



\* \* \*

Annexes :

TABLEAU PERIODIQUE DES ELEMENTS

groupes principaux		groupes secondaires														groupes principaux					
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII						
1 1 <b>H</b>																4,0 2 <b>He</b>					
2 3 <b>Li</b>	9,0 4 <b>Be</b>															10,8 5 <b>B</b>					
3 11 <b>Na</b>	24,3 12 <b>Mg</b>															12,0 6 <b>C</b>					
4 19 <b>K</b>	40,1 20 <b>Ca</b>	45,0 21 <b>Sc</b>	47,9 22 <b>Ti</b>	50,9 23 <b>V</b>	52,0 24 <b>Cr</b>	54,9 25 <b>Mn</b>	55,8 26 <b>Fe</b>	58,9 27 <b>Co</b>	58,7 28 <b>Ni</b>	63,5 29 <b>Cu</b>	65,4 30 <b>Zn</b>	69,7 31 <b>Ga</b>	72,6 32 <b>Ge</b>	74,9 33 <b>As</b>	79,0 34 <b>Se</b>	79,9 35 <b>Br</b>	83,8 36 <b>Kr</b>				
5 37 <b>Rb</b>	87,6 38 <b>Sr</b>	88,9 39 <b>Y</b>	91,2 40 <b>Zr</b>	92,9 41 <b>Nb</b>	95,9 42 <b>Mo</b>	(97) 43 <b>Tc</b>	101,1 44 <b>Ru</b>	102,9 45 <b>Rh</b>	106,4 46 <b>Pd</b>	107,9 47 <b>Ag</b>	112,4 48 <b>Cd</b>	114,8 49 <b>In</b>	118,7 50 <b>Sn</b>	121,8 51 <b>Sb</b>	127,6 52 <b>Te</b>	126,9 53 <b>I</b>	131,3 54 <b>Xe</b>				
6 55 <b>Cs</b>	137,3 56 <b>Ba</b>	138,9 57 <b>La</b>	178,5 72 <b>Hf</b>	180,9 73 <b>Ta</b>	183,9 74 <b>W</b>	186,2 75 <b>Re</b>	190,2 76 <b>Os</b>	192,2 77 <b>Ir</b>	195,1 78 <b>Pt</b>	197,0 79 <b>Au</b>	200,6 80 <b>Hg</b>	204,4 81 <b>Tl</b>	207,2 82 <b>Pb</b>	209,0 83 <b>Bi</b>	(209) 84 <b>Po</b>	(210) 85 <b>At</b>	(222) 86 <b>Rn</b>				
7 87 <b>Fr</b>	226,0 88 <b>Ra</b>	227,0 89 <b>Ac</b>	(261) 104 <b>Rf</b>	(262) 105 <b>Db</b>	(266) 106 <b>Sg</b>	(264) 107 <b>Bh</b>	(269) 108 <b>Hs</b>	(268) 109 <b>Mt</b>	(281) 110 <b>Ds</b>	(272) 111 <b>Rg</b>											
lanthanides	140,1 58 <b>Ce</b>	140,9 59 <b>Pr</b>	144,2 60 <b>Nd</b>	(145) 61 <b>Pm</b>	150,4 62 <b>Sm</b>	152,0 63 <b>Eu</b>	157,3 64 <b>Gd</b>	158,9 65 <b>Tb</b>	162,5 66 <b>Dy</b>	164,9 67 <b>Ho</b>	167,3 68 <b>Er</b>	168,9 69 <b>Tm</b>	173,0 70 <b>Yb</b>	175,0 71 <b>Lu</b>							
actinides	232,0 90 <b>Th</b>	231,0 91 <b>Pa</b>	238,0 92 <b>U</b>	237,0 93 <b>Np</b>	(244) 94 <b>Pu</b>	(243) 95 <b>Am</b>	(247) 96 <b>Cm</b>	(247) 97 <b>Bk</b>	(251) 98 <b>Cf</b>	(254) 99 <b>Es</b>	(257) 100 <b>Fm</b>	(258) 101 <b>Md</b>	(259) 102 <b>No</b>	(256) 103 <b>Lr</b>							

**acides forts**  
(plus forts que  $H_3O^+$ )  
HI, HBr, HCl,  $HClO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$

**bases de force négligeable**

cat. hydronium	$H_3O^+$	$H_2O$	eau	-1,74
ac. chlorique	$HClO_3$	$ClO_3^-$	an. chlorate	-1,00
ac. trichloroéthanoïque	$CCl_3COOH$	$CCl_3COO^-$	an. trichloroéthanoate	0,70
ac. iodique	$HIO_3$	$IO_3^-$	an. iodate	0,80
cat. hexaqua thallium III	$[Tl(H_2O)_6]^{3+}$	$[Tl(OH)(H_2O)_5]^{2+}$	cat. pentaqua hydroxo thallium III	1,14
ac. oxalique	$HOOC-COOH$	$HOOC-COO^-$	an. hydrogénéooxalate	1,23
ac. dichloroéthanoïque	$CHCl_2COOH$	$CHCl_2COO^-$	an. dichloroéthanoate	1,26
ac. sulfureux	$H_2SO_3$	$HSO_3^-$	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	$H_3PO_4$	$H_2PO_4^-$	an. dihydrogénophosphate	2,12
ac. fluoroéthanoïque	$CH_2FCOOH$	$CH_2FCOO^-$	an. fluoroéthanoate	2,57
cat. hexaqua gallium III	$[Ga(H_2O)_6]^{3+}$	$[Ga(OH)(H_2O)_5]^{2+}$	cat. pentaqua hydroxo gallium III	2,62
cat. hexaqua fer III	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	$[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$	cat. pentaqua hydroxo fer III	2,83
ac. chloroéthanoïque	$CH_2ClCOOH$	$CH_2ClCOO^-$	an. chloroéthanoate	2,86
ac. bromoéthanoïque	$CH_2BrCOOH$	$CH_2BrCOO^-$	an. bromoéthanoate	2,90
cat. hexaqua vanadium III	$[V(H_2O)_6]^{3+}$	$[V(OH)(H_2O)_5]^{2+}$	cat. pentaqua hydroxo vanadium III	2,92
ac. nitreux	$HNO_2$	$NO_2^-$	an. nitrite	3,14
ac. iodoéthanoïque	$CH_2ICOOH$	$CH_2ICOO^-$	an. iodoéthanoate	3,16
ac. fluorhydrique	HF	$F^-$	an. fluorure	3,17
ac. acétylsalicylique	$C_8H_7O_2COOH$	$C_8H_7O_2COO^-$	an. acétylsalicylate	3,48
ac. cyanique	HOCN	$OCN^-$	an. cyanate	3,66
ac. méthanoïque	HCOOH	$HCOO^-$	an. méthanoate	3,75
ac. lactique	$CH_3CHOHCOOH$	$CH_3CHOHCOO^-$	an. lactate	3,87
ac. ascorbique	$C_6H_8O_6$	$C_6H_7O_6^-$	an. ascorbate	4,17
ac. benzoïque	$C_6H_5COOH$	$C_6H_5COO^-$	an. benzoate	4,19
cat. anilinium	$C_6H_5NH_3^+$	$C_6H_5NH_2$	aniline	4,62

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

**acides de force négligeable**

**bases fortes**  
(plus fortes que OH<sup>-</sup>)  
O<sup>2-</sup>, NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, anion alcoolate RO<sup>-</sup>)