

Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2014

Sections: B et C

Branche: CHIMIE

Numéro d'ordre du candidat

QC – Questions de cours – 18 pts ANN – Applications non numériques – 21 pts AN – Applications numériques – 21 pts

I. Synthèse du chlorure de polyvinyle, PVC – 17 pts

Le chlorure de polyvinyle (PVC) est un polymère utilisé à grande échelle dans la fabrication de cadres de fenêtres, de revêtements de sols, de gaines de câbles électriques etc. On se propose d'étudier la synthèse du PVC.

Le monomère utilisé pour la synthèse est le chloroéthène. Pour le chloroéthène

- a. dresser la formule spatiale. **ANN1**
- b. indiquer l'état d'hybridation des atomes de carbone et indiquer tous les angles de liaison dans la molécule. **ANN1**
- c. étudier l'état d'hybridation des atomes de carbone. **QC3**

Le PVC, dont la polymérisation se fait de façon analogue à celle du polystyrène, nécessite également l'intervention d'un initiateur comme le peroxyde de dibenzoyle.

- d. Détailler le rôle de l'initiateur peroxyde de dibenzoyle (commentaires + équation). **QC3**
- e. Dresser le mécanisme réactionnel de la polymérisation du chloroéthène en PVC. **QC3**

Une méthode pour préparer le monomère chloroéthène se fait en deux étapes : d'abord addition de dichlore sur l'éthène, suivi d'une élimination de HCl du produit obtenu lors de la première étape.

- f. Dresser les équations de ces deux réactions. **ANN2**

Une alternative à cette préparation consiste dans la monoaddition de HCl sur l'éthyne.

- g. Dresser l'équation de cette réaction. **ANN1**
- h. Pour cette dernière réaction, calculer les volumes en m³ de HCl(g) et d'éthyne(g) qu'il faudrait faire réagir afin d'obtenir 1 tonne de chloroéthène avec un rendement de 80% sous une pression de 0,977 atm et une température de 25°C. On donne $R=0,082 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ou $R = 8,31 \text{ m}^3\cdot\text{Pa}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ **AN3**

II. Synthèse de l'acide éthanoïque – 10 pts

On se propose de transformer le bromoéthane en plusieurs étapes en acide éthanoïque.

- a. Les étapes suivantes décrivent la transformation envisagée. Dresser l'équation chimique de chacune des étapes. **QC3**
 - i. Substitution nucléophile du bromoéthane par l'anion hydroxyde. On obtient un produit organique appelé **A**.
 - ii. Oxydation catalytique de **A** (2 étapes).
- b. Dresser le mécanisme réactionnel de la SN du bromoéthane par l'anion hydroxyde (étape i). **QC2**
- c. Comparer les polarisations des liaisons dans le groupement -COOH avec celles dans le groupement hydroxyle des alcools. En déduire un argument qui permet de conclure que le groupement -COOH est plus acide que le groupement hydroxyle. On ne demande pas d'analyse de l'effet mésomère. **QC4**
- d. Est-ce que **A** peut également être oxydé par les réactifs de FEHLING ou de TOLLENS ? Motiver votre réponse. **ANN1**

III. Etude d'un ester – 16 pts

Un laborantin d'un fabricant de produits laitiers trouve dans une armoire un flacon sur lequel un bout de l'étiquette a été arraché. Seulement les mentions « ...d'éthyle » et « ...ester » figurent encore sur le bout restant. En ouvrant la bouteille, il détecte une odeur agréable d'ananas. Une analyse montre que l'ester dans la bouteille renferme 27,59% en masse d'oxygène.

- Calculer la masse molaire de l'ester et en déduire la formule brute. **AN2+ANN1**
- Dresser les deux formules semi-développées possibles pour l'ester. **ANN2**
- Est-ce que l'analyse de l'activité optique de l'ester permettrait d'écarter une des formules indiquées sub b ? Motiver votre réponse. **ANN1**
- Identifier l'ester, sachant que la chaîne carbonée de l'acide carboxylique (appelé **C**) dont il est dérivé est non ramifiée. Nommer l'ester et l'acide carboxylique **C**. **ANN2**

L'acide carboxylique **C** peut être synthétisé à partir de l'acide but-2-énoïque (appelé **B**). La synthèse se fait par addition de H_2 sur la liaison double $C=C$.

- Dresser l'équation chimique de cette synthèse (**B** → **C**) en utilisant les formules semi-développées. **ANN2**
- Indiquer les formules spatiales des deux isomères de configuration de l'acide but-2-énoïque **B** et désigner-les selon la nomenclature en vigueur. **ANN2**

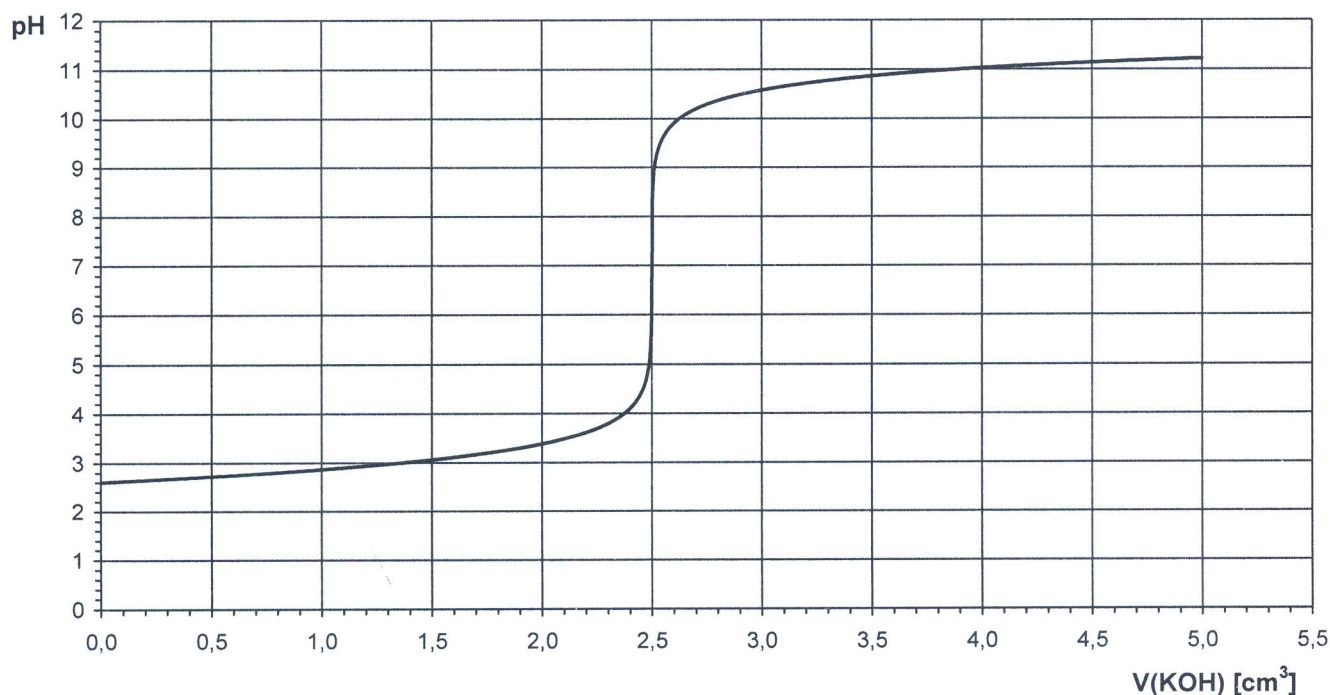
Après la synthèse de l'acide **C**, une analyse montre que le mélange réactionnel renferme 30% en masse de l'acide but-2-énoïque **B** et 70% en masse de l'acide carboxylique **C**.

- Calculer le rendement (calcul exact !) de cette réaction d'addition. **AN4**

IV. Dosage d'un acide inconnu – 17 pts

Afin de déterminer la structure d'un acide inconnu, on procède à la neutralisation de $10,0 \text{ cm}^3$ d'une solution de cet acide par une solution de KOH $0,010 \text{ M}$. La courbe de dosage se présente ci-dessous.

pH en fonction du volume de KOH $0,010 \text{ M}$ ajouté



- Indiquer si la courbe de titrage correspond à celle du titrage d'un acide faible ou d'un acide fort. Motiver votre raisonnement. **ANN2**
- Dresser l'équation de la protolyse d'un acide (noté HA) par une base forte. **ANN1**
- Calculer la concentration de la solution initiale de l'acide inconnu. **AN1**

d. L'acide inconnu à l'état pur est un liquide. Sachant que pour obtenir la solution acide à titrer, il a fallu dissoudre $1,42 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$ de cet acide pur ($\rho = 1,77 \text{ g/cm}^3$) dans de l'eau distillée de façon à obtenir 10 cm^3 de solution, calculer la masse molaire de l'acide et vérifier que l'acide en question est l'acide perchlorique.

AN3

e. Calculer le pH

i. de la solution initiale d'acide perchlorique.

AN1

ii. après ajout de $1,0 \text{ cm}^3$ de KOH 0,010 M.

AN2

iii. après ajout de $5,0 \text{ cm}^3$ de KOH 0,010 M.

AN2

f. Calculer le volume de KOH 0,010 M qu'il faut ajouter à la solution initiale d'acide perchlorique pour obtenir une solution de pH 3.

AN3

g. Etablir la formule de Lewis des acides suivants et, en vous basant sur le tableau des pKa, classer-les selon leur force acide croissante. Donner une explication pour l'évolution de la force acide constatée.

ANN2



* * *

Annexes :

TABLEAU PERIODIQUE DES ELEMENTS

groupes principaux																		groupes principaux					
		I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII				
1	1,0 H 1																			4,0 He 2			
2	6,9 Li 3	9,0 Be 4											10,8 B 5	12,0 C 6	14,0 N 7	16,0 O 8	19,0 F 9	20,2 Ne 10					
3	23,0 Na 11	24,3 Mg 12	groupes secondaires										27,0 Al 13	28,1 Si 14	31,0 P 15	32,1 S 16	35,5 Cl 17	39,9 Ar 18					
4	39,1 K 19	40,1 Ca 20	45,0 Sc 21	47,9 Ti 22	50,9 V 23	52,0 Cr 24	54,9 Mn 25	55,8 Fe 26	58,9 Co 27	58,7 Ni 28	63,5 Cu 29	65,4 Zn 30	69,7 Ga 31	72,6 Ge 32	74,9 As 33	79,0 Se 34	79,9 Br 35	83,8 Kr 36					
5	85,5 Rb 37	87,6 Sr 38	88,9 Y 39	91,2 Zr 40	92,9 Nb 41	95,9 Mo 42	(97) Tc 43	101,1 Ru 44	102,9 Rh 45	106,4 Pd 46	107,9 Ag 47	112,4 Cd 48	114,8 In 49	118,7 Sn 50	121,8 Sb 51	127,6 Te 52	126,9 I 53	131,3 Xe 54					
6	132,9 Cs 55	137,3 Ba 56	138,9 La 57	178,5 Hf 72	180,9 Ta 73	183,9 W 74	186,2 Re 75	190,2 Os 76	192,2 Ir 77	195,1 Pt 78	197,0 Au 79	200,6 Hg 80	204,4 Tl 81	207,2 Pb 82	209,0 Bi 83	(209) Po 84	(210) At 85	(222) Rn 86					
7	(223) Fr 87	226,0 Ra 88	227,0 Ac 89	(261) Rf 104	(262) Db 105	(266) Sg 106	(264) Bh 107	(269) Hs 108	(268) Mt 109	(281) Ds 110	(272) Rg 111	(285) Cn 112		(289) Fl 114		(293) Lv 116							

lanthanides	140,1 Ce 58	140,9 Pr 59	144,2 Nd 60	(145) Pm 61	150,4 Sm 62	152,0 Eu 63	157,3 Gd 64	158,9 Tb 65	162,5 Dy 66	164,9 Ho 67	167,3 Er 68	168,9 Tm 69	173,0 Yb 70	175,0 Lu 71
actinides	232,0 Th 90	231,0 Pa 91	238,0 U 92	237,0 Np 93	(244) Pu 94	(243) Am 95	(247) Cm 96	(247) Bk 97	(251) Cf 98	(254) Es 99	(257) Fm 100	(258) Md 101	(259) No 102	(256) Lr 103

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. 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	HOCCOOH	HOCCOO ⁻	an. hydrogénéooxalate	1,23
ac. dichloroéthanoïque	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. 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
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. 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
ac. nitreux	HNO ₂	NO ₂ ⁻	an. nitrite	3,14
ac. iodoéthanoïque	CH ₂ ICOOH	CH ₂ ICOO ⁻	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⁻)