

## Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2012

Section: B et C

Branche: Chimie

N<sup>o</sup> d'ordre du candidat

---

---

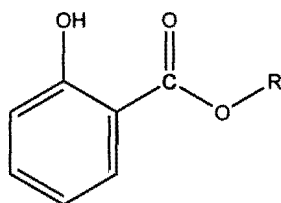
QC = question de cours (19 p.) ; AT = question de transfert (23 p.) ; AN = application numérique (18 p.)

### A. Substitution du méthane par le dibrome

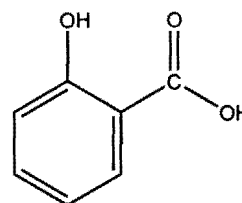
1. Expliquer le rôle de l'énergie lumineuse et caractériser le type de mécanisme. (QC2)
2. Montrer que la réaction peut évoluer théoriquement par deux voies distinctes. (QC4)
3. Expliquer la formation d'un corps non prévu par la réaction globale. (QC1)

### B. Composés oxygénés

L'ester représenté ci-dessous est un dérivé de l'acide salicylique et il est très utilisé comme parfum et comme arôme alimentaire sous le nom d'essence de *Wintergreen*.



Ester



Acide salicylique

Une analyse élémentaire montre que l'ester est formé de 31,6 % d'oxygène.

1. Calculer la masse molaire de l'ester et dessiner sa formule semi-développée. (AN3)
2. Proposer un nom pour cet ester. (AT1)

L'ester est soumis à une réaction d'hydrolyse en présence d'hydroxyde de sodium.

3. Dresser l'équation de cette réaction et donner le nom de l'alcool obtenu. (AT3)

L'alcool obtenu est soumis à une oxydation énergique complète en milieu acide en présence de dichromate de potassium.

4. Dresser les systèmes rédox qui traduisent cette transformation. (AT5)
5. Calculer la masse du produit organique obtenu après hydrolyse de 100 ml d'ester ( $\rho = 1,18 \text{ g/cm}^3$ ) et oxydation complète de l'alcool. Le rendement global de l'opération est de 70 % (AN3)

## Epreuve écrite

**Examen de fin d'études secondaires 2012**

**Section: B et C**

**Branche: Chimie**

N<sup>o</sup> d'ordre du candidat

---

---

### **C. Les composés azotés**

1. Le benzène est transformé en mononitrobenzène à l'aide d'acide nitrique en présence d'acide sulfurique.
  - a) Dresser l'équation globale de la réaction et préciser le type de réaction. (QC3)
  - b) Etudier le mécanisme réactionnel. (QC5)
2. Comparer la volatilité des 3 classes d'amines avec les alcools et alcanes de masse moléculaire semblable. (QC4)
3. L'aminobenzène est une amine aromatique couramment appelée aniline.
  - a) Etablir les formules contributives à la mésomérie de l'aniline. Un deuxième substituant sera dirigé vers quelle(s) position(s) dans le cycle aromatique ? (AT4)
  - b) L'aniline et la diméthylamine ont respectivement un  $pK_b$  de 9,38 et de 3,13. Expliquer la différence de force de ces deux bases. (AT2)
4. Dessiner la formule semi-développée du tripeptide Gly-Ala-Ala. (Gly : acide aminé avec  $R = H$  et Ala : acide aminé avec  $R = CH_3$ ) (AT2)
5. Représenter les formes D et L de l'alanine (Ala) en projection de Fischer, dessiner leurs formules spatiales et déterminer leurs configurations selon CIP. (AT3)

### **D. Acides, bases et pH**

1. La solution A est une solution d'acide nitreux 0,1 M. Calculer son pH. (AN3)
2. La solution B est préparée en dissolvant 8,5 g de nitrite de potassium dans 500 ml d'eau. Calculer le pH de cette solution B. (On néglige une variation de volume lors de la dissolution.) (AN4)
3. Le jaune d'alizarine, un indicateur coloré avec  $K_a = 10^{-11}$ , est jaune dans sa forme HInd et violet dans sa forme Ind<sup>-</sup>. Quelle couleur aura cet indicateur dans la solution A ainsi que dans la solution B ? Justifier ! (AT2)
4. On mélange 500 ml de la solution A avec la solution B. Calculer le pH du mélange obtenu. (AN2)
5. On ajoute 25 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium 1 M au mélange tampon obtenu en 4).
  - a) Montrer le fonctionnement de ce tampon par une équation de protolyse. (AT1)
  - b) Calculer le pH final. (AN3)

# TABLEAU PERIODIQUE DES ELEMENTS

groupes principaux

|                          |                          |
|--------------------------|--------------------------|
| I                        | II                       |
| 1,0<br><b>H</b><br>1     |                          |
| 6,9<br><b>Li</b><br>3    | 9,0<br><b>Be</b><br>4    |
| 23,0<br><b>Na</b><br>11  | 24,3<br><b>Mg</b><br>12  |
| 39,1<br><b>K</b><br>19   | 40,1<br><b>Ca</b><br>20  |
| 85,5<br><b>Rb</b><br>37  | 87,6<br><b>Sr</b><br>38  |
| 132,9<br><b>Cs</b><br>55 | 137,3<br><b>Ba</b><br>56 |
| (223)<br><b>Fr</b><br>87 | 226,0<br><b>Ra</b><br>88 |

groupes secondaires

|                           |                           |                           |                           |                           |                           |                           |                          |                          |                          |    |
|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|----|
| III                       | IV                        | V                         | VI                        | VII                       | VIII                      |                           |                          |                          | I                        | II |
| 45,0<br><b>Sc</b><br>21   | 47,9<br><b>Ti</b><br>22   | 50,9<br><b>V</b><br>23    | 52,0<br><b>Cr</b><br>24   | 54,9<br><b>Mn</b><br>25   | 55,8<br><b>Fe</b><br>26   | 58,9<br><b>Co</b><br>27   | 58,7<br><b>Ni</b><br>28  | 63,5<br><b>Cu</b><br>29  | 65,4<br><b>Zn</b><br>30  |    |
| 88,9<br><b>Y</b><br>39    | 91,2<br><b>Zr</b><br>40   | 92,9<br><b>Nb</b><br>41   | 95,9<br><b>Mo</b><br>42   | (97)<br><b>Tc</b><br>43   | 101,1<br><b>Ru</b><br>44  | 102,9<br><b>Rh</b><br>45  | 106,4<br><b>Pd</b><br>46 | 107,9<br><b>Ag</b><br>47 | 112,4<br><b>Cd</b><br>48 |    |
| 175,0<br><b>Lu</b><br>71  | 178,5<br><b>Hf</b><br>72  | 180,9<br><b>Ta</b><br>73  | 183,9<br><b>W</b><br>74   | 186,2<br><b>Re</b><br>75  | 190,2<br><b>Os</b><br>76  | 192,2<br><b>Ir</b><br>77  | 165,1<br><b>Pt</b><br>78 | 197,0<br><b>Au</b><br>79 | 200,6<br><b>Hg</b><br>80 |    |
| (260)<br><b>Lr</b><br>103 | (261)<br><b>Rf</b><br>104 | (262)<br><b>Db</b><br>105 | (266)<br><b>Sg</b><br>106 | (264)<br><b>Bh</b><br>107 | (269)<br><b>Hs</b><br>108 | (268)<br><b>Mt</b><br>109 |                          |                          |                          |    |

groupes principaux

|                          |                          |                          |                          |                          |                          |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| III                      | IV                       | V                        | VI                       | VII                      | VIII                     |
|                          |                          |                          |                          |                          | 4,0<br><b>He</b><br>2    |
| 10,8<br><b>B</b><br>5    | 12,0<br><b>C</b><br>6    | 14,0<br><b>N</b><br>7    | 16,0<br><b>O</b><br>8    | 19,0<br><b>F</b><br>9    | 20,2<br><b>Ne</b><br>10  |
| 27,0<br><b>Al</b><br>13  | 28,1<br><b>Si</b><br>14  | 31,0<br><b>P</b><br>15   | 32,1<br><b>S</b><br>16   | 35,5<br><b>Cl</b><br>17  | 39,9<br><b>Ar</b><br>18  |
| 69,7<br><b>Ga</b><br>31  | 72,6<br><b>Ge</b><br>32  | 74,9<br><b>As</b><br>33  | 79,0<br><b>Se</b><br>34  | 79,9<br><b>Br</b><br>35  | 83,8<br><b>Kr</b><br>36  |
| 114,8<br><b>In</b><br>49 | 118,7<br><b>Sn</b><br>50 | 121,8<br><b>Sb</b><br>51 | 127,6<br><b>Te</b><br>52 | 126,9<br><b>I</b><br>53  | 131,3<br><b>Xe</b><br>54 |
| 204,4<br><b>Tl</b><br>81 | 207,2<br><b>Pb</b><br>82 | 209,0<br><b>Bi</b><br>83 | (209)<br><b>Po</b><br>84 | (210)<br><b>At</b><br>85 | (222)<br><b>Rn</b><br>86 |

lanthanides

|                          |                          |                          |                          |                          |                          |                          |                          |                          |                          |                          |                          |                          |                          |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 138,9<br><b>La</b><br>57 | 140,1<br><b>Ce</b><br>58 | 140,9<br><b>Pr</b><br>59 | 144,2<br><b>Nd</b><br>60 | (145)<br><b>Pm</b><br>61 | 150,4<br><b>Sm</b><br>62 | 152,0<br><b>Eu</b><br>63 | 157,3<br><b>Gd</b><br>64 | 158,9<br><b>Tb</b><br>65 | 162,5<br><b>Dy</b><br>66 | 164,9<br><b>Ho</b><br>67 | 167,3<br><b>Er</b><br>68 | 168,9<br><b>Tm</b><br>69 | 173,0<br><b>Yb</b><br>70 |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|

actinides

|                          |                          |                          |                         |                          |                          |                          |                          |                          |                          |                          |                           |                           |                           |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 227,0<br><b>Ac</b><br>89 | 232,0<br><b>Th</b><br>90 | 231,0<br><b>Pa</b><br>91 | 238,0<br><b>U</b><br>92 | 237,0<br><b>Np</b><br>93 | (244)<br><b>Pu</b><br>94 | (243)<br><b>Am</b><br>95 | (247)<br><b>Cm</b><br>96 | (247)<br><b>Bk</b><br>97 | (251)<br><b>Cf</b><br>98 | (254)<br><b>Es</b><br>99 | (257)<br><b>Fm</b><br>100 | (258)<br><b>Md</b><br>101 | (259)<br><b>No</b><br>102 |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|

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

|   |                                   |
|---|-----------------------------------|
| <b>acides forts</b><br>(plus forts que H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )<br>HI, HBr, HCl, HClO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | <b>bases de force négligeable</b> |
|---|-----------------------------------|

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