

Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2005

Section: B/C

Branche: chimie

Nom et prénom du candidat

I. Réactions d'addition (18 pts.)

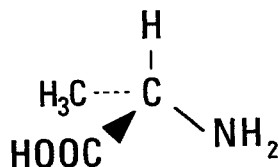
- 1) Etudier le mécanisme de l'addition électrophile du bromure d'hydrogène sur le hex-1-ène. (QC :7)
- 2) Dresser l'équation globale de l'hydratation du propène (sans mécanisme). (QC :1)
- 3) Dresser un schéma global de la polyaddition du styrène (sans mécanisme). (QC :2)
- 4) Selon la conception classique, le benzène devrait engager des réactions d'addition. Mais le benzène donne plutôt des réactions de substitution. Expliquer en étudiant la structure électronique du noyau benzénique. (QC :5)
- 5) Expliquer pourquoi les réactions d'addition nucléophiles sont faciles à réaliser sur les aldéhydes et les cétones. (QC :3)

II. Acide benzoïque et dérivés aromatiques (12 pts.)

- 1) La nitration de l'acide benzoïque donne 83 % de produit *mé*ta, 15 % de produit *ortho* et 2 % de produit *para*.
Dresser l'équation chimique de la réaction prioritaire (sans mécanisme) et indiquer l'effet mésomère exercé par le groupement carboxylique (sans dessiner les formes contributives à la mésomérie). (AT :3)
- 2) À partir de l'acide benzoïque, on peut synthétiser le benzoate de propyle (odeur de jasmin).
 - a) Pour obtenir un bon rendement, il faut d'abord convertir l'acide benzoïque en chlorure de benzoyle. Dresser l'équation chimique. (AT :2)
 - b) Ensuite, on fait réagir en milieu basique un excès de chlorure de benzoyle avec un alcool approprié. Dresser l'équation chimique. (AT :2)
 - c) Combien de ml de cet alcool avec une densité de 0,992 nécessite-t-on pour obtenir 100 g de benzoate de propyle, sachant que le rendement de la réaction est de 90 % ? (EN :3)
 - d) Le chlorure de benzoyle peut également réagir avec un excès d'ammoniac pour donner un autre composé organique important. Lequel ? Dresser l'équation chimique. (QC :2)

III. Recherche et structure de molécules organiques (16 pts.)

1)



La formule montre l'alanine, un acide α -aminé

- a) Donner le nom scientifique de l'alanine en nomenclature CIP. (AT :1)
- b) Dessiner la projection de FISCHER de la molécule représentée et préciser si elle appartient à la forme D ou L. (AT :1)
- c) Représenter la conformation la plus stable de la molécule en projection de NEWMANN le long de l'axe $C_2 \rightarrow C_3$. (AT :1)
- d) Donner la formule développée de l'alanine en milieu nettement basique et en milieu nettement acide. (AT :1)

Epreuve écrite

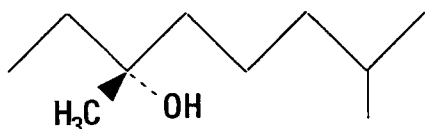
Examen de fin d'études secondaires 2005

Section: B/C

Branche: chimie

Nom et prénom du candidat

2)



A



B

Le composé A est utilisé en parfumerie pour son odeur de lavande.

Le composé B est un des ingrédients du célèbre parfum Chanel N° 5.

- a) Nommer A et B. Pour A, préciser s'il s'agit de la configuration R ou S. (AT:2)
 - b) Est-ce que A réagit avec une solution acidulée de permanganate de potassium ? Justifier. (AT:1)
 - c) Dresser le système rédox de la réaction de B avec la liqueur de FEHLING. (AT:4)
- 3) À partir de la gelée royale (= sécrétion des abeilles servant à nourrir les larves et la reine), on isole un composé avec les propriétés suivantes :
- il ne renferme que des atomes C, H et O ;
 - il n'est pas chiral ;
 - sa chaîne carbonée est saturée et non-ramifiée ;
 - ses seuls groupements fonctionnels sont un groupement carboxylique et un groupement hydroxyle ;
 - sa teneur en O vaut 25,53 %.
- Trouver sa formule développée et son nom. (EN:5)

IV. Titrage d'une solution d'acide chloroéthanoïque (14 pts.)

Une prise de 50 cm³ d'une solution d'acide chloroéthanoïque est titrée avec NaOH_(aq) 0,2 M.

- 1) Dresser l'équation de protolyse demandée et montrer à l'aide de ΔpK_a que cette réaction est complète. (AT/EN:2)
- 2) Le degré de dissociation de l'acide chloroéthanoïque analysé vaut 0,098. Calculer sa concentration initiale. (EN:2)
- 3) On considère la solution obtenue au point d'équivalence.
 - a) Quel est alors le volume de NaOH_(aq) ajouté ? (EN:1)
 - b) Calculer le pH. (EN:3)
 - c) Est-ce que le méthylorange est un indicateur approprié pour ce titrage ? Justifier. (AT:1)
- 4)
 - a) Calculer le pH après ajout de 18 ml de NaOH_(aq). (EN:3)
 - b) Calculer le pH après ajout de 40 ml de NaOH_(aq). (EN:2)

(QC = question de cours ; AT = application, transfert ; EN = exercice numérique)

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

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	$\text{Tl}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$\text{Tl}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$	cat. pentaqua hydroxo thallium III	1,14
ac. oxalique	HOOCCOOH	HOOCCOO^-	an. hydrogénéoxalate	1,23
ac. dichloroéthanoïque	CHCl_2COOH	$\text{CHCl}_2\text{COO}^-$	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	$\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$\text{Ga}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$	cat. pentaqua hydroxo gallium III	2,62
cat. hexaqua fer III	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$	cat. pentaqua hydroxo fer III	2,83
ac. chloroéthanoïque	CH_2ClCOOH	$\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$	an. chloroéthanoate	2,86
ac. bromoéthanoïque	CH_2BrCOOH	$\text{CH}_2\text{BrCOO}^-$	an. bromoéthanoate	2,90
cat. hexaqua vanadium III	$\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$\text{V}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$	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	$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{COOH}$	$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{COO}^-$	an. acétylsalicylate	3,48
ac. cyanique	HOCN	OCN^-	an. cyanate	3,66
ac. méthanoïque	HCOOH	HCOO^-	an. méthanoate	3,75
ac. lactique	$\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$	$\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-$	an. lactate	3,87
ac. ascorbique	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-$	an. ascorbate	4,17
ac. benzoïque	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	an. benzoate	4,19
cat. anilinium	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	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⁻)

Classification périodique des éléments

1,01 H 1																	4,00 He 2
6,94 Li 3	9,01 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
23,0 Na 11	24,3 Mg 12											27,0 Al 13	28,1 Si 14	31,0 P 15	32,1 S 16	35,5 Cl 17	39,9 Ar 18
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
85,5 Rb 37	87,6 Sr 38	88,9 Y 39	91,2 Zr 40	92,9 Nb 41	95,9 Mo 42	99,0 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
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	210 Po 84	210 At 85	222 Rn 86
223 Fr 87	226,1 Ra 88	227 Ac 89	260 Ku 104	260 Ha 105													

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
232,0 Th 90	231 Pa 91	238,0 U 92	237 Np 93	242 Pu 94	243 Am 95	247 Cm 96	249 Bk 97	249 Cf 98	254 Es 99	255 Fm 100	256 Md 101	253 No 102	257 Lw 103

indicateurs de pH

indicateur	couleur acide	changement de couleur	couleur alcaline
violet de méthyle	jaune	0 à 2,0	violet
bleu de thymol	rouge	1,2 à 2,8	jaune
bleu de bromophénol	jaune	3,0 à 4,6	violet
méthyl-orange	rouge	3,1 à 4,5	jaune
vert de bromocrésol	jaune	3,8 à 5,5	bleu
rouge de méthyle	rouge	4,2 à 6,3	jaune
litmus	rouge	5,0 à 8,0	bleu
bleu de bromothymol	jaune	6,0 à 7,6	bleu
rouge de phénol	jaune	6,4 à 8,2	rouge
bleu de thymol	jaune	8,0 à 9,6	bleu
phénolphtaléine	incolore	8,3 à 10,0	rose
thymolphtaléine	incolore	9,3 à 10,5	bleu
jaune d'alizarine	jaune	0,0 à 12,1	lavande
trinitrobenzène	incolore	12,0 à 14,0	orange