

EXAMEN DE FIN D'ÉTUDES SECONDAIRES CLASSIQUES
Sessions 2023 – QUESTIONNAIRE ÉCRIT

Date :	05.06.23	Durée :	08:15 - 11:15	Numéro candidat :	
Discipline :	Chimie	Section(s) :	CB / CB-4LANG / CC / CC-4LANG		

Total des points : Questions de cours (QC) : 21 | Applications non numériques (ANN) : 23 | Appl. numériques (AN) : 16

I. La pile zinc-air

ANN5 | AN4 = 9 pts.

Les piles zinc-air sont des piles à haute densité énergétique et peu chères. On les trouve par exemple sous forme de piles boutons pour les appareils auditifs.

Ces piles sont basées sur les deux couples redox suivants : ZnO/Zn avec $E^\circ = -1,20$ V et O_2/OH^- avec $E^\circ = +0,40$ V. L'électrolyte est une solution d'hydroxyde de potassium.

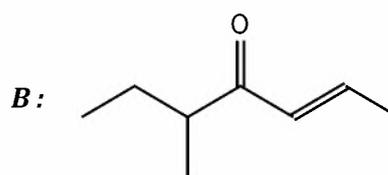
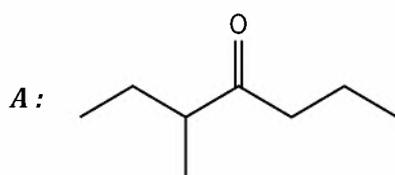
- Déduire de ces informations l'oxydant et le réducteur les plus forts, puis attribuer les couples aux électrodes et indiquer les pôles de cette pile. Justifier. [ANN2]
- Établir le système d'oxydo-réduction de cette pile (ZnO est à noter sous forme non dissociée). [ANN3]
- Sachant qu'une pile bouton du type A675 possède une capacité de 600 mAh, calculer le volume de dioxygène nécessaire à la décharge complète de cette pile à 1 atm ($1,013 \cdot 10^5$ Pa) et 22 °C. [AN4]

$$\text{On donne : } R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \text{ ou } 8,31 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} ; F = 96\,485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$$

II. L'arôme des noisettes

QC6 | ANN7 = 13 pts.

- Les noisettes sont utilisées comme arôme dans les gâteaux, les confiseries et chocolats, liqueurs et d'autres produits alimentaires. Responsable pour l'odeur des noisettes crues sont, entre autres, les molécules présentées ci-dessous :

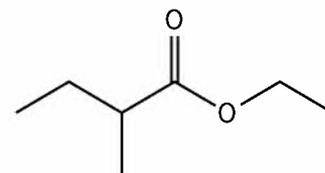


- Comment appelle-t-on la réaction qui mène de **A** vers **B** ? Dresser, par des formules de structure, l'équation globale de cette réaction, et nommer le composé **B**. [ANN2]
- A** présente une isomérisation de configuration. Représenter la formule de structure spatiale de l'énantiomère *R*. [ANN1]
- B** présente un second type d'isomérisation de configuration. Dresser la formule de structure spatiale de l'autre isomère que celui représenté ci-dessus et appliquer la nomenclature appropriée. [ANN1]
- L'atome de carbone C4 de **A** constitue un puissant centre électrophile. Expliquer pourquoi (schémas inclus). [QC3]
- Étudier le mécanisme de la réaction entre **A** et le cyanure d'hydrogène à l'aide de formules de structure générales, tout en finalisant l'analyse électronique des réactifs commencée sous **d**). Nommer également le type de mécanisme. [QC3]

2) Voici une autre molécule **C** qui contribue à l'odeur des noisettes :

Donner, par des formules semi-développées, l'équation de la réaction d'estérification qui produit la substance **C** et nommer tous les composés.

[ANN3]



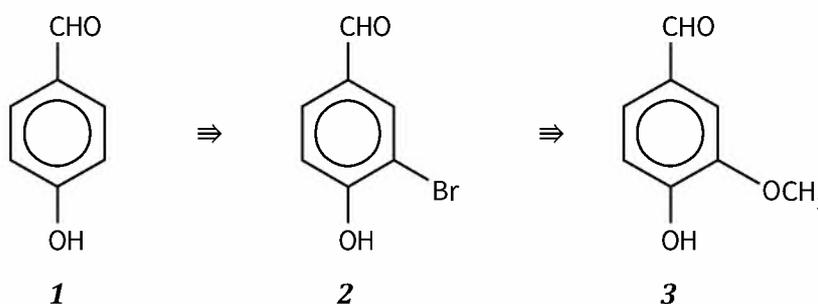
III. L'arôme de la vanille

QC15 | ANN7 = 22 pts.

La vanille est une épice issue du fruit de certaines orchidées tropicales du genre *vanilla* qui présente un arôme complexe formé de plusieurs centaines de molécules (principalement aromatiques) différentes.

1) L'arôme de l'espèce *vanilla planifolia* est dominé par la vanilline (**3**).

Au laboratoire, la synthèse de la vanilline se fait à partir du p-hydroxybenzaldéhyde selon le schéma suivant :



- a) Dresser les formes contributives à la mésomérie du benzaldéhyde sachant que le groupe aldéhyde exerce un effet M-. Justifier ensuite la position de l'atome de brome par rapport à -CHO dans **2**. [QC3,5]
- b) Le groupe hydroxyle exerce l'effet M+. Est-ce que cet effet orienteur est compatible avec la position de l'atome de brome dans **2** ? Justifier. (On ne demande pas de formes contributives.) [QC2]
- c) Représenter, par des formules de structure, l'équation globale de la réaction qui produit **2** à partir de **1**. Nommer la réaction ainsi que le type de mécanisme réactionnel. [QC1|ANN1,5]
- d) Étudier ce mécanisme à l'aide de formules de structure tout en commençant par l'analyse électronique. [QC5,5]

2) Dans l'espèce *vanilla tahitensis*, plus pauvre en vanilline, d'autres composés aromatiques se mettent en avant, notamment le composé **4** (non représenté). Celui-ci peut être obtenu par oxydation de **1** par le dichromate de potassium en milieu acide.

- a) En dresser le système redox à l'aide de formules générales. [ANN3]
- b) Donner le nom et la formule de structure de la molécule **4**. [ANN1,5]

3) Une autre substance contenue dans la vanille est le p-vinylphénol (**5**), représenté ci-contre.

Celui-ci peut subir une réaction d'hydratation. Il se forme alors le tyrosol, produit Anti-MARKOVNIKOV de cette réaction, qui est également présent dans la vanille.

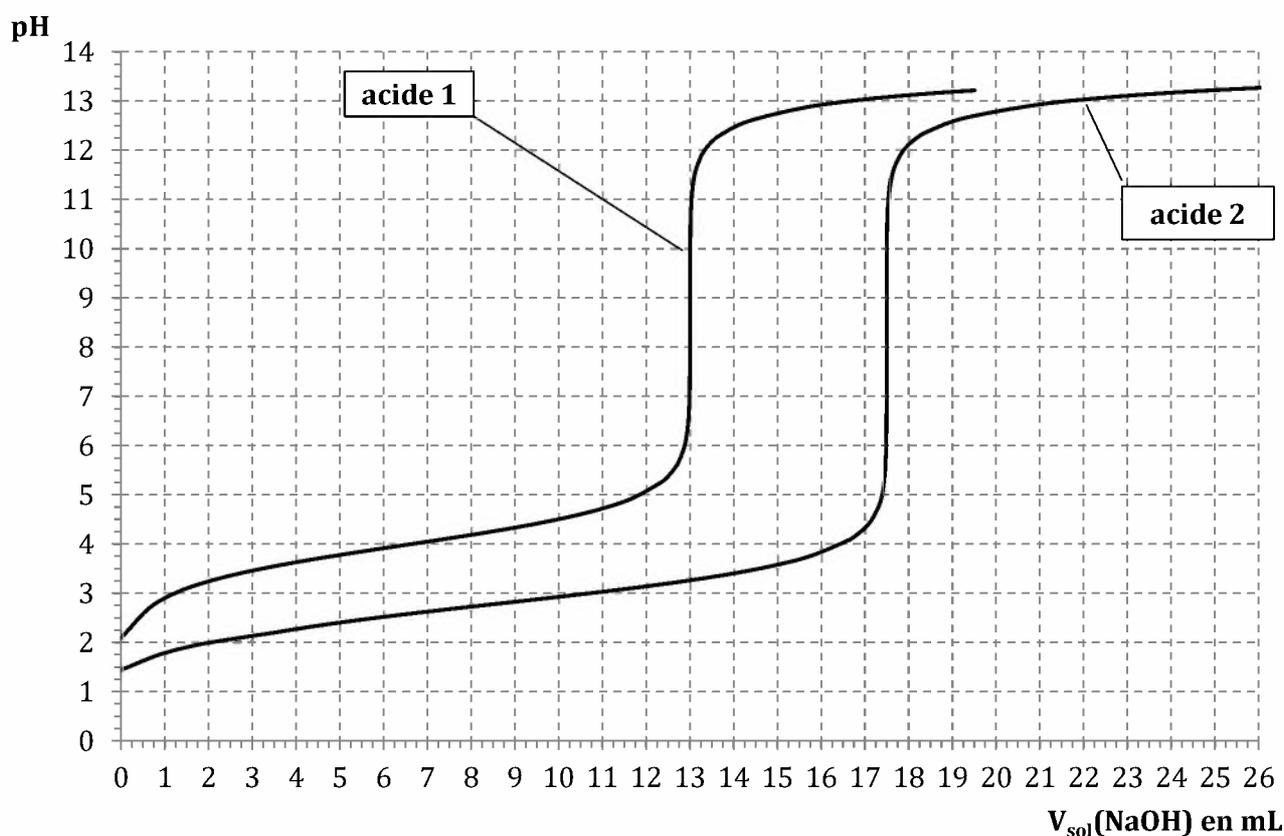
Dresser le mécanisme annoté de cette réaction à l'aide de formules de structure (sans analyse électronique détaillée des réactifs). [QC3|ANN1]



IV. Acides carboxyliques chlorés

ANN4 | AN12 = 16 pts.

- 1) Un monoacide carboxylique, saturé et à chaîne ouverte, présente un atome de chlore et une teneur massique en oxygène de 29,49 %.
- a) Déduire par le calcul la formule brute de l'acide recherché. [AN3]
- b) Cette formule brute permet de trouver deux isomères de position. Les représenter par des formules de structure. [ANN1]
- 2) On réalise deux titrages successifs avec une prise de 20 mL d'une solution de chacun des deux acides par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 1 M. Voici les courbes obtenues :



- a) Déterminer graphiquement la valeur du pK_a (**acide 2**) et l'indiquer sur la feuille de réponse. Sachant que pK_a (**acide 1**) = 3,98, attribuer ces valeurs aux deux isomères. Justifier la différence de la force acide en vous basant sur des considérations électroniques. [ANN3]

Pour l'**acide 1**, calculer le pH :

- b) de la solution initiale, [AN3]
- c) après addition de 5 mL de solution d'hydroxyde de sodium 1 M, [AN2,5]
- d) au point d'équivalence. [AN3,5]

Annexe I : *Tableau des potentiels d'électrode standard*

	oxydant	réducteur	E° (V)	milieu
force oxydante	F ₂	F ⁻	+2,87	
	O ₃	O ₂	+2,08	acide
	S ₂ O ₈ ²⁻	SO ₄ ²⁻	+2,01	
	H ₂ O ₂	H ₂ O	+1,78	acide
	Mn ³⁺	Mn ²⁺	+1,54	
	MnO ₄ ⁻	Mn ²⁺	+1,51	acide
	Au ³⁺	Au	+1,50	
	BrO ₃ ⁻	Br ₂	+1,48	acide
	ClO ₃ ⁻	Cl ⁻	+1,45	acide
	Cl ₂	Cl ⁻	+1,36	
	Cr ₂ O ₇ ²⁻	Cr ³⁺	+1,36	acide
	O ₂	H ₂ O	+1,23	acide
	MnO ₂	Mn ²⁺	+1,22	acide
	Pt ²⁺	Pt	+1,18	
	IO ₃ ⁻	I ⁻	+1,09	acide
	Br ₂	Br ⁻	+1,07	
	NO ₃ ⁻	NO	+0,96	acide ⁽¹⁾
	Hg ²⁺	Hg	+0,85	
	Ag ⁺	Ag	+0,80	
	Fe ³⁺	Fe ²⁺	+0,77	
	O ₂	H ₂ O ₂	+0,70	acide
	I ₂	I ⁻	+0,54	
	S ₂ O ₃ ²⁻	S	+0,50	acide
	Cu ²⁺	Cu	+0,34	
	Sn ⁴⁺	Sn ²⁺	+0,15	
	S ₄ O ₆ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	+0,08	
	H⁺	H₂	0,00	
	Fe ³⁺	Fe	-0,04	
	Pb ²⁺	Pb	-0,13	
	Sn ²⁺	Sn	-0,14	
	Ni ²⁺	Ni	-0,26	
	Co ²⁺	Co	-0,28	
	Fe ²⁺	Fe	-0,45	
	S	S ²⁻	-0,48	
	NiO ₂	Ni(OH) ₂	-0,49	basique
	Cr ³⁺	Cr	-0,74	
	Zn ²⁺	Zn	-0,76	
	H ₂ O	H ₂ + 2 OH ⁻	-0,83	basique
	P	PH ₃	-0,87	basique
	Mn ²⁺	Mn	-1,18	
	Al ³⁺	Al	-1,68	
	H ₂	H ⁻	-2,23	
	Mg ²⁺	Mg	-2,37	
	Na ⁺	Na	-2,71	
	Ca ²⁺	Ca	-2,87	
Ba ²⁺	Ba	-2,91		
K ⁺	K	-2,93		
Li ⁺	Li	-3,04		

⁽¹⁾ L'anion nitrate est uniquement un oxydant fort s'il est introduit dans le milieu réactionnel sous forme d'acide nitrique concentré

Annexe II : Tableau de quelques indicateurs acido-basiques

nom	domaine (pH) de virage de couleur	pK _a
rouge de crésol (1 ^{er} virage)	 0,2 1,8 rouge jaune-orange	1,0
bleu de thymol (1 ^{er} virage)	 1,2 2,8 rouge-violet jaune-orange	1,7
méthylorange	 3,1 4,4 rose-rouge jaune	3,4
vert de bromocrésol	 3,8 5,4 jaune bleu	4,7
rouge de méthyle	 4,4 6,2 rouge jaune-orange	5,0
tournesol	 5,0 8,0 rouge bleu	6,5
bleu de bromothymol	 5,8 7,6 jaune bleu	7,1
rouge de phénol	 6,5 8,0 jaune-orange rouge-violet	7,4
rouge de crésol (2 ^e virage)	 7,0 8,8 jaune-orange pourpre	8,3
bleu de thymol (2 ^e virage)	 8,0 9,6 jaune bleu	8,9
phénolphtaléine	 8,2 9,8 incolore rose-violet	9,4
thymolphtaléine	 9,0 10,5 incolore bleu	9,9
jaune d'alizarine R	 10,1 12,0 jaune rouge	11,2
carmin d'indigo	 11,4 13,0 bleu jaune	12,2

Annexe III : *Tableau des pK_a*

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

acides forts (plus forts que H ₃ O ⁺)		bases de force négligeable		pK_a
HCl, HBr, HI, HClO ₄ , HBrO ₄ , HIO ₄ , HNO ₃ , H ₂ SO ₄		Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , ClO ₄ ⁻ , BrO ₄ ⁻ , IO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ , HSO ₄ ⁻		
cat. oxonium	H ₃ O ⁺	H ₂ O	eau	-1,74
ac. chlorique	HClO ₃	ClO ₃ ⁻	an. chlorate	-1,00
ac. trichloroéthanique	CCl ₃ COOH	CCl ₃ COO ⁻	an. trichloroéthanoate	0,70
ac. iodique	HIO ₃	IO ₃ ⁻	an. iodate	0,80
ac. oxalique	HOCCOOH	HOCCOO ⁻	an. hydrogénéooxalate	1,23
ac. dichloroéthanique	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. fluoroéthanique	CH ₂ FCOOH	CH ₂ FCOO ⁻	an. fluoroéthanoate	2,57
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. chloroéthanique	CH ₂ ClCOOH	CH ₂ ClCOO ⁻	an. chloroéthanoate	2,86
ac. bromoéthanique	CH ₂ BrCOOH	CH ₂ BrCOO ⁻	an. bromoéthanoate	2,90
ac. nitreux	HNO ₂	NO ₂ ⁻	an. nitrite	3,14
ac. iodoéthanique	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. éthanique	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	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	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 (aq)	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	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. dihydrogénophosphate	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. dihydrogénoborate	9,23
ac. hypobromeux	HBrO	BrO^-	an. hypobromite	9,24
ac. cyanhydrique	HCN	CN^-	an. cyanure	9,31
cat. N,N-diméthylméthan- ammonium	$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	N,N-diméthylméthanamine	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. méthanammonium	CH_3NH_3^+	CH_3NH_2	méthanamine	10,70
cat. éthanammonium	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	éthanamine	10,75
cat. N,N-diéthyléthan- ammonium	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	N,N-diéthyléthanamine	10,81
cat. N-méthylméthan- ammonium	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	N-méthylméthanamine	10,87
cat. N-éthyléthanammonium	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	N-éthyléthanamine	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_2O	OH^-	anion hydroxyde	15,74
acides de force négligeable OH^- , NH_3 , alcool ROH	bases fortes (plus fortes que OH^-) O^{2-} , NH_2^- , anion alcoolate RO^-			pK_a

Annexe IV : *Tableau périodique des éléments*

		I		II												III	IV	V	VI	VII	VIII														
		1		2												13	14	15	16	17	18														
1	1.0	H																				4.0													
	1	2.1																					2												
2	6.9	Li		Be												10.8	12.0	14.0	16.0	19.0	20.2														
	3	1.0	4	1.5													5	2.0	6	2.5	7	3.0	8	3.5	9	4.0	10								
3	23.0	Na		Mg												27.0	28.1	31.0	32.1	35.5	39.9														
	11	0.9	12	1.2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1.5	14	1.8	15	2.1	16	2.5	17	3.0	18										
4	39.1	K		Ca		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr														
	19	0.8	20	1.0	21	1.3	22	1.5	23	1.6	24	1.6	25	1.5	26	1.8	27	1.8	28	1.8	29	1.9	30	1.6	31	1.6	32	1.8	33	2.0	34	2.4	35	2.8	36
5	85.5	Rb		Sr		Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe														
	37	0.8	38	1.0	39	1.3	40	1.4	41	1.6	42	1.8	43	1.9	44	2.2	45	2.2	46	2.2	47	1.9	48	1.7	49	1.7	50	1.8	51	1.9	52	2.1	53	2.5	54
6	132.9	Cs		Ba		Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn														
	55	0.7	56	0.9	71	1.2	72	1.3	73	1.5	74	1.7	75	1.9	76	2.2	77	2.2	78	2.2	79	1.9	80	1.9	81	1.8	82	1.8	83	1.9	84	2.0	85	2.2	86
7	(223)	Fr		Ra		Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og														
	87	0.7	88	0.9	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118															

138.9	140.1	140.9	144.2	(145)	150.4	152.0	157.3	158.9	162.5	164.9	167.3	168.9	173.0
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
227,0	232,0	231,0	238,0	237,0	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(252)	(257)	(258)	(259)
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102

masse atomique → A

numéro atomique → Z | EN

↑

électronégativité selon Pauling

X ← symbole de l'élément (solide, liquide, gazeux [aux CNTP])

métaux

métaux de transition

semi-métaux (métalloïdes)

non-métaux

lanthanides et actinides

non classés

hachuré: éléments synthétiques (artificiels)