

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

Date :	08.06.23	Durée :	08:15 - 11:15	Numéro candidat :	
Discipline :	Chimie	Section(s) :	CB / CB-4LANG / CC / CC-4LANG		

QC: 17 points; ANN: 25 points; AN: 18 points

<b>Question I : La pile à combustible au méthanol</b>	<b>13 points</b>
-------------------------------------------------------	------------------

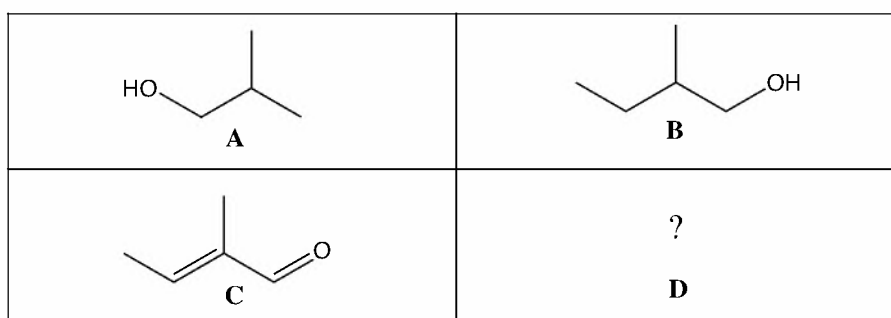
La pile au méthanol est similaire à la pile à hydrogène. La seule différence est qu'elle utilise comme combustible du méthanol liquide au lieu du dihydrogène gazeux. Cette pile fait intervenir le couple  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CO}_2$  en milieu acide.

1. Indiquer les équations des réactions aux électrodes ainsi que l'équation-bilan de la pile à hydrogène. (QC2)
2. Établir les équations des réactions aux électrodes ainsi que l'équation-bilan de la pile au méthanol. (ANN2,5)
3. Sachant qu'on alimente cette pile avec 500 mL d'une solution aqueuse de méthanol à 20 % en volume (le dioxygène est en excès), calculer la masse de  $\text{CO}_2$  rejetée jusqu'à la décharge complète. (AN4)
4. Calculer la capacité (en A·h) de la pile décrite sous 3). (AN3)
5. Un problème de la pile au méthanol est l'oxydation du méthanol en acide méthanoïque (milieu acide). Écrire l'équation de cette demi-réaction. (ANN1,5)

$$\rho_{\text{méthanol}} = 0,791 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1} ; F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$$

<b>Question II : Arômes de truffes</b>	<b>22 points</b>
----------------------------------------	------------------

Voici quelques composés organiques volatiles contenus dans le bouquet (=ensemble des sensations olfactives) des truffes.

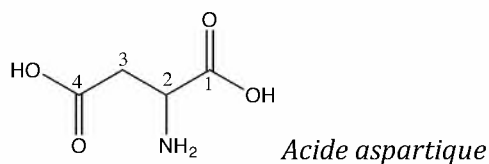


1. Donner les noms des molécules **B** et **C** selon la nomenclature IUPAC. (ANN2)
2. Au laboratoire, la synthèse de **A** se fait via le mécanisme de la substitution nucléophile à partir du bromoalcane correspondant. Donner l'équation globale (formules de structure), l'analyse électronique et le mécanisme réactionnel. (QC4)
3. Représenter les structures spatiales des deux énantiomères de la molécule chirale parmi **A**, **B** et **C** et préciser leur configuration en nomenclature CIP. (ANN2)

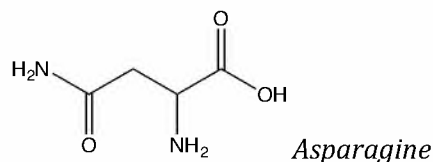
4. Donner l'équation de la déshydratation intramoléculaire de **B** (en formules de structure). (ANN2)
5. Donner le nom de la molécule **C** tout en indiquant sa configuration spatiale. (ANN1)
6. Donner les équations des réactions de préparation du réactif de Tollens et établir le système redox de l'oxydation douce du composé **C** par ce réactif. (QC5)
7. Comparer la température d'ébullition de **B** à celle de **C** (avec schémas de molécules). Justifier. (ANN2)
8. La molécule **D** est un composé aliphatique non ramifié possédant exactement une fonction cétone (en C3) et une double liaison (en C1). Le pourcentage en masse de l'oxygène vaut 12,7 %. Dresser la formule en bâtonnets de **D** et donner le nom IUPAC. (AN2+ANN2)

<b>Question III : Acide aspartique et asparagine</b>	<b>12 points</b>
------------------------------------------------------	------------------

1. Il a été montré que l'acide D-aspartique, un acide  $\alpha$ -aminé, augmente la concentration de testostérone des animaux. Quelques études scientifiques prétendent avoir vu le même effet chez l'homme, ce qui rend cette molécule potentiellement intéressante pour les hommes infertiles.



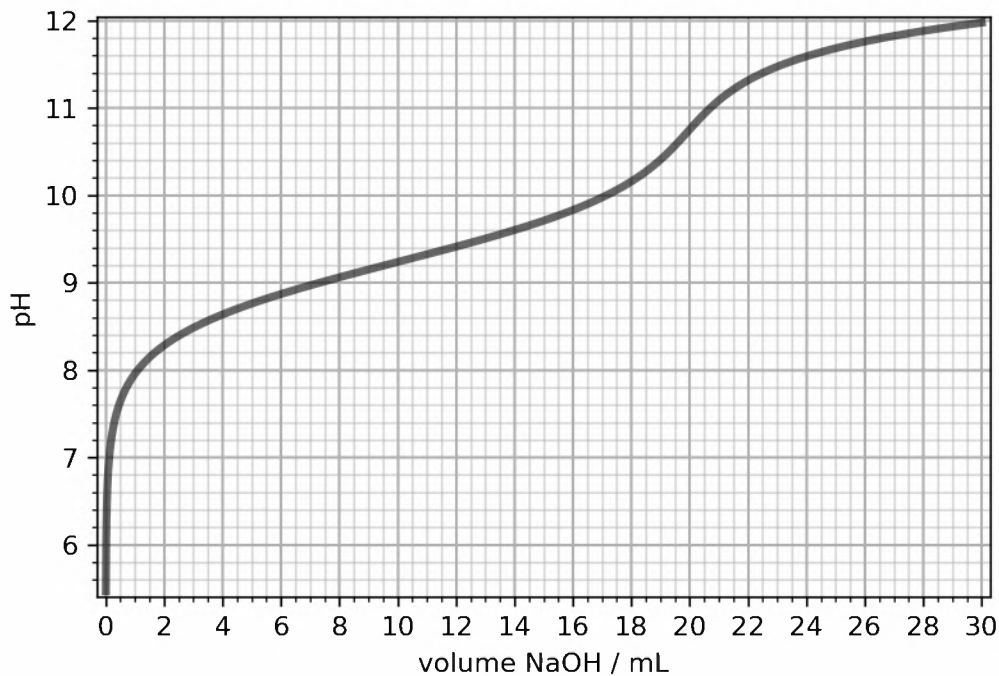
- a. Représenter la projection de Fischer de l'acide D-aspartique (C1 vers le haut). (ANN1)
  - b. Représenter la formule de structure spatiale de l'acide D-aspartique et appliquer la nomenclature CIP. (ANN1,5)
  - c. Représenter la projection de Newman (conformation décalée) de l'acide D-aspartique selon l'axe C2→C3. (ANN1,5)
2. L'asparagine est un acide aminé présentant une fonction amide non substituée. Au laboratoire il peut être synthétisé à partir de l'ammoniac et de la forme activée de l'acide aspartique (chlorure d'acyle).



- a. Dresser l'équation globale de cette réaction de laboratoire. (ANN2)
- b. Dresser le mécanisme de la réaction entre l'ammoniac et un chlorure d'acyle représenté par sa formule générale (avec analyse électronique). (QC6)

**Question IV : Titrage de l'acide hypobromeux****13 points**

À des températures élevées, l'acide hypobromeux est plus stable que l'acide hypochloreux. Il est donc souvent utilisé comme désinfectant dans les spas. On propose de titrer 500 mL de solution aqueuse d'acide hypobromeux par une solution aqueuse de NaOH 0,5 M. La courbe de titrage est présentée ci-dessous.



1. Dresser l'équation de la protolyse de l'acide hypobromeux. (ANN1)
2. Établir l'équation qui correspond à la réaction du titrage et justifier par calcul que la réaction est complète. (ANN1+ AN1)
3. Déterminer graphiquement le point d'équivalence et indiquer les coordonnées du point d'équivalence sur la feuille de réponse. (ANN1)
4. Calculer la concentration initiale de l'acide hypobromeux. (AN2)
5. Calculer le pH du mélange après avoir ajouté 15 mL de NaOH. (AN3)
6. À partir de l'expression de la constante d'acidité, calculer la valeur du rapport  $[BrO^-]/[HBrO]$  à pH = 10. Quelle est l'espèce prédominante ? (AN3)
7. Proposer un indicateur coloré pour réaliser ce titrage. Justifier votre réponse. (ANN1)















\*\*\*

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

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

<sup>(1)</sup> 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 <sub>a</sub>
rouge de crésol (1 <sup>er</sup> virage)	 0,2 1,8 rouge jaune-orange	1,0
bleu de thymol (1 <sup>er</sup> 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 <sup>e</sup> virage)	 7,0 8,8 jaune-orange pourpre	8,3
bleu de thymol (2 <sup>e</sup> 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<sub>a</sub>*

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

<b>acides forts</b> (plus forts que H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )		<b>bases de force négligeable</b>		<b>pK<sub>a</sub></b>
HCl, HBr, HI, HClO <sub>4</sub> , HBrO <sub>4</sub> , HIO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , BrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		
cat. oxonium	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. trichloroéthanique	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
ac. oxalique	HOCCOOH	HOCCOO <sup>-</sup>	an. hydrogénéooxalate	1,23
ac. dichloroéthanique	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. fluoroéthanique	CH <sub>2</sub> FCOOH	CH <sub>2</sub> FCOO <sup>-</sup>	an. fluoroéthanoate	2,57
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. chloroéthanique	CH <sub>2</sub> ClCOOH	CH <sub>2</sub> ClCOO <sup>-</sup>	an. chloroéthanoate	2,86
ac. bromoéthanique	CH <sub>2</sub> BrCOOH	CH <sub>2</sub> BrCOO <sup>-</sup>	an. bromoéthanoate	2,90
ac. nitreux	HNO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	an. nitrite	3,14
ac. iodoéthanique	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. éthanique	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

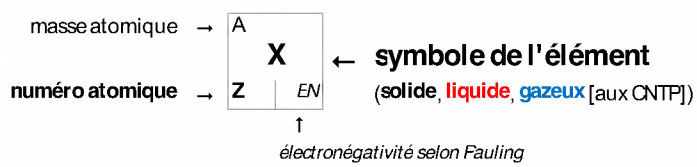
cat. hexaqua aluminium	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	cat. pentaqua hydroxo aluminium	4,95
cat. pyridinium	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	pyridine	5,25
cat. hydroxylammonium	$\text{NH}_3\text{OH}^+$	$\text{NH}_2\text{OH}$	hydroxylamine	6,00
dioxyde de carbone (aq)	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{HCO}_3^-$	an. hydrogénocarbonate	6,12
ac. sulfhydrique	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{HS}^-$	an. hydrogénosulfure	7,04
an. hydrogénosulfite	$\text{HSO}_3^-$	$\text{SO}_3^{2-}$	an. sulfite	7,20
an. dihydrogénophosphate	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$	an. hydrogénophosphate	7,21
ac. hypochloreux	$\text{HClO}$	$\text{ClO}^-$	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	$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3$	ammoniac	9,20
ac. borique	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$\text{H}_2\text{BO}_3^-$	an. dihydrogénoborate	9,23
ac. hypobromeux	$\text{HBrO}$	$\text{BrO}^-$	an. hypobromite	9,24
ac. cyanhydrique	$\text{HCN}$	$\text{CN}^-$	an. cyanure	9,31
cat. N,N-diméthylméthanammonium	$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	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	$\text{HCO}_3^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	an. carbonate	10,25
ac. hypoiodeux	$\text{HIO}$	$\text{IO}^-$	an. hypoiodite	10,64
cat. méthanammonium	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	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-diéthyléthanammonium	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	N,N-diéthyléthanamine	10,81
cat. N-méthylméthanammonium	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	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	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	an. phosphate	12,32
an. hydrogénosulfure	$\text{HS}^-$	$\text{S}^{2-}$	an. sulfure	12,90
eau	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{OH}^-$	anion hydroxyde	15,74
<b>acides de force négligeable</b> $\text{OH}^-$ , $\text{NH}_3$ , alcool ROH	<b>bases fortes</b> <b>(plus fortes que <math>\text{OH}^-</math>)</b> $\text{O}^{2-}$ , $\text{NH}_2^-$ , anion alcoolate $\text{RO}^-$		<b>pK<sub>a</sub></b>	

## 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	He												
	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	Si		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



métaux

métaux de transition

semi-métaux (métalloïdes)

non-métaux

lanthanides et actinides

non classés

hachuré: éléments synthétiques (artificiels)