

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

Date :	21.09.23	Durée :	08:15 - 11:15	Numéro candidat :	
Discipline :	Chimie		Section(s) :	CB / CB-4LANG / CC / CC-4LANG	

QC : 18 pts ; ANN : 19 pts ; AN : 23 pts

I. Pile cuivre-dichromate (9 pts)

On considère une pile électrochimique obtenue en reliant par un pont salin une demi-pile constituée d'une lame de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre(II) à 1 mol/L et une demi-pile constituée d'une électrode de graphite plongeant dans une solution acidulée de dichromate de potassium à 1 mol/L.

- Déduire des couples redox l'oxydant et le réducteur les plus forts de cette pile et attribuer les pôles aux électrodes. (ANN 1)
- Donner le système redox de cette pile lorsqu'elle se décharge. (ANN 3)
- Faire un schéma annoté de cette pile et y indiquer réactifs, pôles, anode, cathode et sens des électrons. (ANN 3)
- Donner la notation conventionnelle de cette pile. (ANN 1)
- Calculer la tension électrique de la pile dans les conditions standard. (AN 1)

II. Composés aromatiques (17 pts)

Le 1-bromo-3-nitrobenzène est un composé utilisé dans l'industrie pharmaceutique comme produit intermédiaire pour la synthèse de certains médicaments.

On peut le préparer en deux étapes :

- La première étape consiste à faire la nitration du benzène à partir de benzène et d'acide nitrique.
 - Écrire l'équation de la réaction, en indiquant le catalyseur utilisé. (QC 2)
 - Détailler le mécanisme de la réaction, en commençant par l'analyse électronique des réactifs. Préciser de quel mécanisme il s'agit. (QC 6)
- On fait ensuite réagir le nitrobenzène obtenu avec du dibrome en présence de bromure d'aluminium.
 - Expliquer l'orientation du substituant -Br sur le nitrobenzène sur base de l'étude des formes contributives à la mésomérie du nitrobenzène. (QC 4)
 - Écrire l'équation de la réaction. (ANN 1)
 - Calculer le volume de nitrobenzène liquide ($\rho = 1,704 \text{ g/mL}$) nécessaire pour produire 280 g de 1-bromo-3-nitrobenzène, sachant que le rendement de la réaction est de 71 %. (AN 4)

III. Composés oxygénés (19 pts)

Un ester **E** à odeur fraîche et fruitée, utilisé dans l'industrie des parfums, a pour formule brute $C_8H_{16}O_2$. Il peut être synthétisé à partir d'un acide carboxylique **A** et d'un alcool **B** en milieu acide.

1. L'acide carboxylique **A** est un monoacide chiral à chaîne carbonée saturée aliphatique qui contient une ramification.
 - a. Calculer la masse molaire de cet acide, sachant que le pourcentage massique en oxygène est de 31,37 % et déterminer sa formule brute. Donner la formule semi-développée de l'acide **A** et son nom. (ANN 2/AN 2)
 - b. Dresser les formules de structure spatiale des énantiomères en indiquant leur configuration selon la nomenclature CIP. (ANN 2)
2. L'oxydation de l'alcool **B** par le permanganate de potassium en milieu acide conduit à la formation d'un composé organique **C** qui donne un précipité jaune avec la DNPH mais qui ne rougit pas le réactif de Schiff.
 - a. Déterminer la fonction chimique de **C**.
En déduire la formule semi-développée de **B** et son nom. Justifier. (ANN 2/AN 1)
 - b. Établir le système redox pour l'oxydation de l'alcool **B** par le permanganate de potassium en milieu acide. (QC 3)
 - c. L'alcool **B** peut être préparé de deux manières différentes. Donner l'équation de chacune des réactions qui permettent d'obtenir l'alcool **B** en utilisant des formules de structure et préciser à chaque fois le nom du mécanisme correspondant. (QC 3 / ANN 2)
3. Écrire l'équation de la réaction correspondant à la synthèse de **E** à partir de **A** et de **B**, en utilisant les formules semi-développées. (ANN 2)

IV. Acide nitrique et acide nitreux (15 pts)

1. On souhaite préparer une solution diluée d'acide nitrique de $pH = 1,50$ à partir d'une solution commerciale d'acide nitrique à 20 % en masse ($\rho = 1,115 \text{ g/mL}$).
 - a. Calculer le volume de la solution commerciale qu'il faut prélever pour préparer 500 mL de solution diluée. (AN 4)
 - b. On ajoute 1,00 g d'hydroxyde de potassium aux 500 mL de cette solution diluée. Calculer le pH de la solution obtenue (en négligeant une éventuelle variation de volume). (AN 3)
2. On dispose d'une solution à 0,20 mol/L d'acide nitreux.
 - a. Calculer le pH de cette solution. (AN 2)
 - b. On ajoute 1,00 g d'hydroxyde de potassium à 150 mL de cette solution. Calculer le pH de la solution obtenue (en négligeant une éventuelle variation de volume). (AN 3)
 - c. Calculer la masse de nitrite de potassium qu'il faut ajouter à 150 mL de la solution initiale d'acide nitreux pour obtenir une solution de $pH = 3,00$. (AN 3)

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
	$S_2O_8^{2-}$	SO_4^{2-}	+2,01	
	H_2O_2	H_2O	+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	
	$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}	+1,36	acide
	O_2	H_2O	+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_2O_2	+0,70	acide
	I_2	I^-	+0,54	
	$S_2O_3^{2-}$	S	+0,50	acide
	Cu^{2+}	Cu	+0,34	
	Sn^{4+}	Sn^{2+}	+0,15	
	$S_4O_6^{2-}$	$S_2O_3^{2-}$	+0,08	
	H^+	H_2	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_2O	$H_2 + 2 OH^-$	-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		

force réductrice

(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**

Annexe IV : (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		pK_a
cat. oxonium	H_3O^+	H_2O	eau	
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
ac. oxalique	$HOOC-COOH$	$HOOC-COO^-$	an. hydrogénéooxalate	1,23
ac. dichloroéthanoïque	$CHCl_2COOH$	$CHCl_2COO^-$	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 fer III	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	$[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$	cat. pentaqua hydroxo fer III	2,83
ac. chloroéthanoïque	$CH_2ClCOOH$	CH_2ClCOO^-	an. chloroéthanoate	2,86
ac. bromoéthanoïque	$CH_2BrCOOH$	CH_2BrCOO^-	an. bromoéthanoate	2,90
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	$C_8H_7O_2COOH$	$C_8H_7O_2COO^-$	an. acétylsalicylate	3,48
ac. cyanique	HOCN	OCN^-	an. cyanate	3,66
ac. méthanoïque	HCOOH	$HCOO^-$	an. méthanoate	3,75
ac. lactique	$CH_3CHOHCOOH$	$CH_3CHOHCOO^-$	an. lactate	3,87
ac. ascorbique	$C_6H_8O_6$	$C_6H_7O_6^-$	an. ascorbate	4,17
ac. benzoïque	C_6H_5COOH	$C_6H_5COO^-$	an. benzoate	4,19
cat. anilinium	$C_6H_5NH_3^+$	$C_6H_5NH_2$	aniline	4,62
ac. éthanoïque	CH_3COOH	CH_3COO^-	an. éthanoate	4,75
ac. propanoïque	CH_3CH_2COOH	$CH_3CH_2COO^-$	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		bases fortes (plus fortes que OH^-) O^{2-} , NH_2^- , anion alcoolate RO^-)		pK_a

