

EXAMEN DE FIN D'ÉTUDES SECONDAIRES – Sessions 2024**QUESTIONNAIRE**

Date :	07.06.24	Horaire :	08:15 - 11:15	Durée :	180 minutes	
Discipline :	CHIMI	Type :	écrit	Section(s) :	CB / CB-4LANG / CC / CC-4LANG	
					Numéro du candidat :	

QC = questions de cours : 21 pts

ANN = applications non- numériques : 20 pts

AN = applications numériques : 19 pts

I. L'élément lithium dans les cellules électrochimiques.**(9 pts.)**

1) Les appareils électroniques portables fonctionnent souvent avec des **piles au lithium non rechargeables**. Dans ces piles, les deux couples mis en jeu sont les suivants :

- ions lithium / lithium métallique $E^\circ = -3,01 \text{ V}$
- dichlorure de thionyle / soufre + dioxyde de soufre + ions chlorure $E^\circ = +0,65 \text{ V}$

Le dichlorure de thionyle liquide joue en même temps le rôle d'électrolyte.

a) Sachant que dans le dichlorure de thionyle les N.O. de S et de Cl sont +4 respectivement -1, dresser les demi-équations et l'équation bilan de la réaction de fonctionnement de la pile.

Préciser l'anode et la cathode ainsi que la polarité des électrodes.

[ANN3]

b) Calculer la masse minimale de lithium dans une pile au lithium commerciale chargée d'une capacité de 2,6 A.h.

[AN2]

Donnée : constante de Faraday $F = 96485 \text{ C/mol}$

2) Grâce à leur haute densité d'énergie, on utilise les **accumulateurs aux ions lithium** p.ex. dans les téléphones mobiles et les voitures électriques.

a) Dresser les demi-équations des réactions qui se déroulent aux électrodes lors de la charge, en précisant l'anode et la cathode, ainsi que la polarité des électrodes.

[QC2]

b) Calculer le nombre d'ions lithium qui peuvent s'insérer dans 1 g de graphite.

[AN2]**II. Les propriétés chimiques du phénol.****(8 pts.)**

Le phénol (= hydroxybenzène) est un précurseur industriel important dans la fabrication des matières plastiques et de produits pharmaceutiques. Il présente les propriétés suivantes :

- Il est moins nucléophile que les alcools aliphatiques.
- C'est un acide faible alors que les alcools aliphatiques sont neutres du point de vue du pH.
- Il est prédestiné à subir des attaques de réactifs électrophiles.

1) Dresser les formes contributives à la mésomérie du phénol, et expliquer la diminution du caractère nucléophile du phénol par rapport aux alcools aliphatiques.

[ANN1|QC3]

2) En vous basant également sur l'effet mésomère, donner un argument qui explique pourquoi le phénol est plus acide que les alcools aliphatiques.

[ANN2]

3) En faisant l'analyse électronique du noyau benzénique, expliquer pourquoi le phénol peut s'engager dans des réactions avec des réactifs électrophiles.

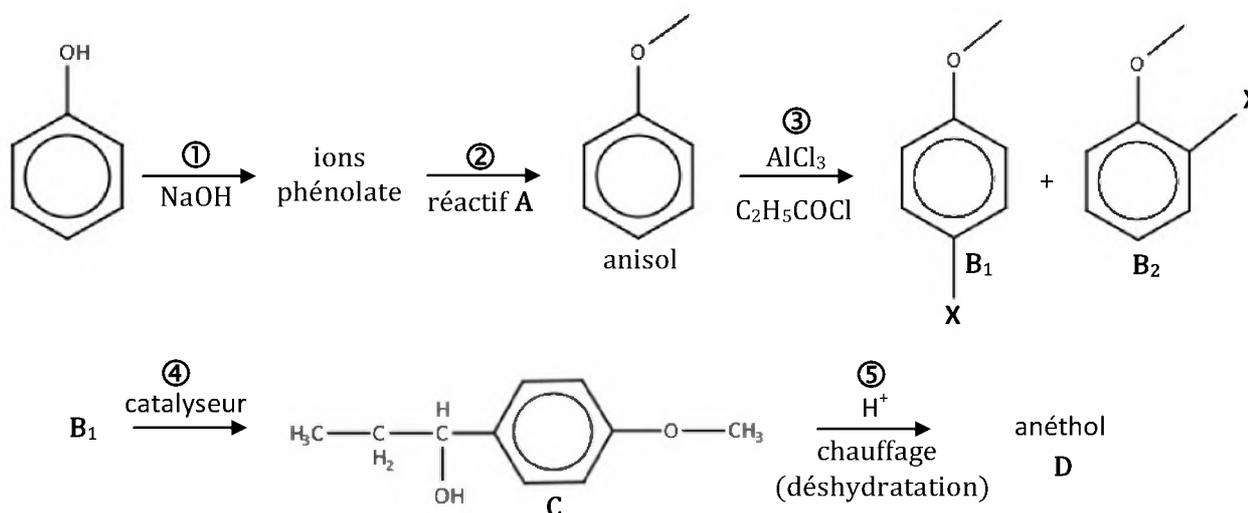
[QC2]

III. Arômes et composés oxygénés.**(15 pts.)**

- 1) L'arôme floral spécifique des raisins muscatés est dû entre autres à la présence du géraniol et du nérol qui sont deux isomères Z/E.
- a) Sachant que le géraniol et le nérol sont des monoalcools contenant deux liaisons doubles et dont la teneur en oxygène vaut 10,39 %, en calculer la masse molaire et trouver la formule brute des deux isomères. [ANN1|AN2]
- b) Le nérol et le géraniol présentent en plus les caractéristiques suivantes :
- Ce sont des alcools primaires non chiraux.
 - Leur chaîne carbonée est aliphatique et porte comme seules ramifications deux groupes méthyle dont un se situe en C₃.
 - Les deux liaisons doubles se trouvent en C₂ et C₆.
 - Seule l'insaturation en C₂ présente une isomérisation Z/E.
- Donner les formules de structure et les noms systématiques des deux isomères, sachant que le nérol est l'isomère Z. [ANN3]
- 2) Le géraniol est utilisé dans les parfums pour son odeur de citron intense. Il s'agit de l'aldéhyde obtenu par oxydation du géraniol.
- a) Donner une formule de structure du géraniol. [ANN0,5]
- b) Le géraniol réagit avec le réactif de TOLLENS. Dresser le système redox en utilisant des formules générales. [QC3]
- 3) L'acétate de néryle est l'ester du nérol, également utilisé en parfumerie pour apporter un arôme floral et fruité.
- a) Donner une formule de structure de l'acétate de néryle. [ANN0,5]
- b) Détailler le mécanisme (sans analyse électronique) de cette estérification en utilisant des formules générales. [QC5]

IV. La synthèse de l'anéthol.**(13 pts.)**

L'anéthol est un composant qu'on retrouve dans les essences d'anis et de fenouil. On se propose d'en étudier la synthèse à partir du phénol par la succession des étapes suivantes :

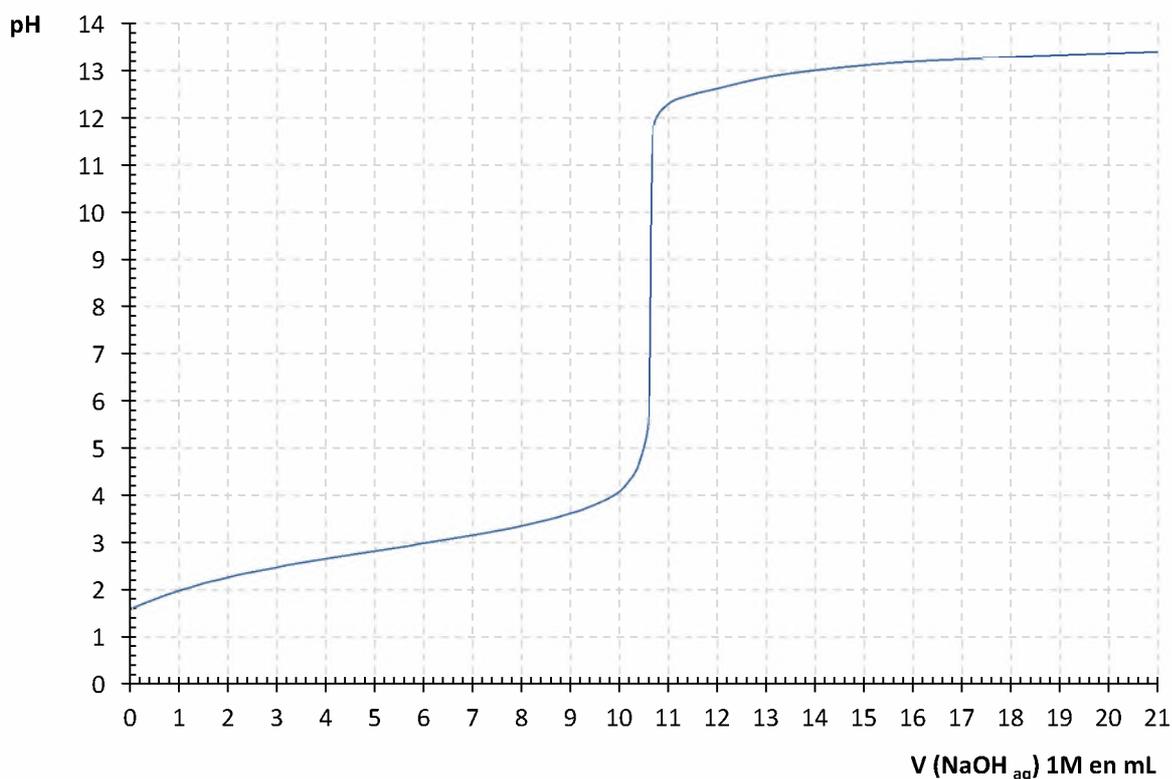


- 1) Dresser l'équation de la réaction 1. [ANN 1]
- 2) Pour l'étape 2, proposer une formule de structure et un nom pour le réactif A, sachant qu'il s'agit d'une substitution nucléophile. [ANN1]
- 3) Concernant l'étape 3 :
- Dresser l'équation de la préparation du chlorure d'acyle utilisé. Le nommer. [ANN1|QC1]
 - La réaction 3 est une substitution électrophile et donne deux composés disubstitués B₁ et B₂. Expliquer en vous basant sur l'effet mésomère dans l'anisol (sans donner les formules contributives à la mésomérie) les positions du substituant X. [ANN1|QC1]
 - Les positions en ortho du groupe -OCH₃ étant encombrées, on obtient très majoritairement B₁. Tout en commençant par la formation du réactif électrophile, détailler le mécanisme (sans analyse électronique) de la synthèse de B₁, sachant que lors de cette réaction C₂H₅CO[⊕] intervient comme réactif électrophile. [ANN1|QC4]
- 4) Lors de l'étape 4 la fonction cétone dans B₁ est transformée en fonction alcool pour obtenir le composé C qui est chiral. Représenter la formule de structure spatiale de l'énantiomère R. [ANN1]
- 5) La réaction 5 mène à la formation de l'anéthol (D). Seul l'isomère E de l'anéthol a un goût anisé. En donner une formule de structure. [ANN1]

V. Titrage d'un produit pharmaceutique.

(15 pts.)

Les produits pour traiter les verrues contiennent souvent des solutions de monoacides carboxyliques chlorés. Afin de déterminer la concentration d'un tel produit, une solution concentrée S₀ est diluée 10 fois. Puis, une prise de 20 mL de la solution diluée S₁ est titrée par NaOH 1M. On obtient la courbe de titrage suivante :



- 1) Identification du monoacide chloré contenu dans le produit pharmaceutique.
 - a) Déterminer le point d'équivalence à l'aide de la méthode des tangentes parallèles. Le caractériser en **indiquant sur la feuille de réponse** le pH et le V (NaOH_{aq}) ajouté. [ANN1]
 - b) Déterminer graphiquement le pK_a et identifier le monoacide chloré en question. [ANN1]
- 2) Détermination de la concentration de la solution S₀.
 - a) À l'aide du P.E., calculer la concentration molaire initiale de S₁. En déduire la concentration molaire de S₀. [AN2]
 - b) Calculer le pourcentage massique en acide de la solution S₀, sachant que sa densité vaut 1,164. [AN2]
- 3) Calculs concernant le titrage de la solution S₁.

Remarque : Utiliser le pK_a indiqué dans le tableau des pK_a.

 - a) Calculer le pH initial de la solution S₁. [AN2]
 - b) Calculer le pH mesuré au point d'équivalence. [AN3]
 - c) Calculer le volume de la solution de NaOH qu'il faut ajouter pour atteindre un pH = 3. [AN4]

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

	oxydant	réducteur	E° (V)	milieu
force oxydante	F ₂	F ⁻	+2,87	
	O ₃	O ₂ + H ₂ O	+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 ⁺) HCl, HBr, HI, HClO ₄ , HBrO ₄ , HIO ₄ , HNO ₃ , H ₂ SO ₄		bases de force négligeable		pK_a
		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. trichloroéthanoïque	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. dichloroéthanoïque	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. fluoroéthanoïque	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. chloroéthanoïque	CH ₂ ClCOOH	CH ₂ ClCOO ⁻	an. chloroéthanoate	2,86
ac. bromoéthanoïque	CH ₂ BrCOOH	CH ₂ BrCOO ⁻	an. bromoéthanoate	2,90
ac. nitreux	HNO ₂	NO ₂ ⁻	an. nitrite	3,14
ac. iodoéthanoïque	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. 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	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	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-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	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-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	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		
1,0 H																			4,0 He
6,9 Li	9,0 Be											10,8 B	12,0 C	14,0 N	16,0 O	19,0 F	20,2 Ne		
23,0 Na	24,3 Mg	3 Sc	4 Ti	5 V	6 Cr	7 Mn	8 Fe	9 Co	10 Ni	11 Cu	12 Zn	27,0 Al	28,1 Si	31,0 P	32,1 S	35,5 Cl	39,9 Ar		
39,1 K	40,1 Ca	45,0 Sc	47,9 Ti	50,9 V	52,0 Cr	54,9 Mn	55,8 Fe	58,9 Co	58,7 Ni	63,5 Cu	65,4 Zn	69,7 Ga	72,6 Ge	74,9 As	79,0 Se	79,9 Br	83,8 Kr		
85,5 Rb	87,6 Sr	88,9 Y	91,2 Zr	92,9 Nb	95,9 Mo	(98) Tc	101,1 Ru	102,9 Rh	106,4 Pd	107,9 Ag	112,4 Cd	114,8 In	118,7 Sn	121,8 Sb	127,6 Te	126,9 I	131,3 Xe		
132,9 Cs	137,3 Ba	175,0 Lu	178,5 Hf	180,9 Ta	183,8 W	186,2 Re	190,2 Os	192,2 Ir	195,1 Pt	197,0 Au	200,6 Hg	204,4 Tl	207,2 Pb	209,0 Bi	(209) Po	(210) At	(222) Rn		
223 Fr	226,0 Ra	(266) Lr	(267) Rf	(268) Db	(269) Sg	(270) Bh	(277) Hs	(278) Mt	(281) Ds	(282) Rg	(285) Cn	(286) Nh	(289) Fl	(290) Mc	(293) Lv	(294) Ts	(294) Og		
87 Fr	0,7 88 Ra	0,9 103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og		
		138,9 La	140,1 Ce	140,9 Pr	144,2 Nd	(145) Pm	150,4 Sm	152,0 Eu	157,3 Gd	158,9 Tb	162,5 Dy	164,9 Ho	167,3 Er	168,9 Tm	173,0 Yb				
		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb				
		227,0 Ac	232,0 Th	231,0 Pa	238,0 U	237,0 Np	244 Pu	(243) Am	(247) Cm	(247) Bk	(251) Cf	(252) Es	(257) Fm	(258) Md	(259) No				
		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No				

masse atomique → A ← symbole de l'élément

numéro atomique → Z ← (solide, liquide, gazeux [aux CNTP])

↑
électronégativité selon Pauling

métaux

métaux de transition

semi-métaux (métalloïdes)

non-métaux

lanthanides et actinides

non classés

hachuré: éléments synthétiques (artificiels)