

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

Date :	24.09.24	Horaire :	08:15 - 11:15	Durée :	180 minutes	
Discipline :	CHIMI	Type :	écrit	Section(s) :	CB / CB-4LANG / CC / CC-4LANG	
					Numéro du candidat :	

QC 21 pts; AN 22 pts; ANN 17 pts

I) Réactions d'oxydo-réduction et piles (8 pts)

1) À l'aide du tableau des couples redox, analyser si une réaction redox entre les réactifs suivants a lieu. Le cas échéant, en établir les demi-équations ainsi que l'équation globale. (ANN 4)

- a) Un flux de gaz dichlore est introduit dans une solution de sulfure de sodium.
- b) Une lame d'aluminium plonge dans une solution de sulfate de fer II.

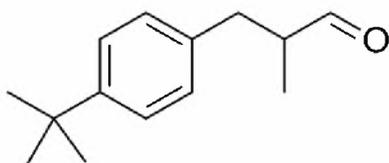
2) Une demi-pile renfermant un couple oxydant/réducteur inconnu est branchée à l'électrode standard à hydrogène. La ESH constitue l'anode et la tension mesurée est égale à +0,80 V.

- a) Identifier le couple oxydant/réducteur et justifier brièvement la réponse. (ANN 1)
- b) Établir les demi-équations ainsi que l'équation globale de la réaction qui a lieu en indiquant l'anode, la cathode ainsi que la polarité des pôles. (ANN 2)
- c) Écrire la notation conventionnelle de cette pile. (ANN 1)

II) Molécules à odeur florale (18 pts)

Le lilial est un agent parfumant présentant une odeur de muguet ("Maiglöckchen"). Il fut jadis employé dans les bougies parfumées et dans certains produits cosmétiques. Récemment, son emploi a été interdit en Union Européenne vu son pouvoir cancérigène et mutagène.

La molécule de lilial est représentée ci-dessous :



1) La première étape de la synthèse du lilial est la réaction entre le benzène et le 2-chloro-2-méthylpropane en présence d'un catalyseur adapté pour former le tertio-butylbenzène.

- a) Établir l'équation globale de cette première étape en utilisant des formules de structure. (ANN 1)
- b) Étudier le mécanisme réactionnel (avec analyse électronique). (QC 5/ANN 1)

2) Le lilial s'oxyde lentement pendant son stockage. On pourrait également envisager son oxydation par la liqueur de Fehling.

- a) Décrire la préparation de la liqueur de Fehling. Établir également les équations chimiques correspondantes. (QC 3)
- b) Établir le système d'oxydo-réduction de la réaction du lilial avec la liqueur de Fehling. (*L'emploi des formules générales est permis après avoir défini R.*) (QC 3)
- c) La molécule de lilial est chirale. Représenter les deux énantiomères en appliquant la nomenclature Cahn-Ingold-Prelog. (ANN 1)

3) La jasmatone est une cétone cyclique saturée à odeur de jasmin. Elle porte une ramification saturée et linéaire de 6 atomes de carbone en position 2. Trouver la formule brute de la jasmatone, sachant qu'elle comporte 9,52 % en oxygène.

Établir ensuite sa formule semi-développée et trouver son nom systématique. (AN 3/ANN1)

III) La benzocaïne (12 pts)

La benzocaïne est un ester qui agit comme anesthésique local. En effet, la benzocaïne permet de soulager la douleur causée par des coups de soleil ou des piqûres d'insectes. Elle peut aussi être employée pour traiter des maux de gorge ou des oreilles.

La benzocaïne est produite à partir d'acide 4-aminobenzoïque et d'éthanol en présence d'acide sulfurique.

1) Établir l'équation globale de la réaction de sa synthèse en utilisant des formules de structure. (ANN 2)

2) Étudier le mécanisme réactionnel (avec analyse électronique). (*L'emploi des formules générales est permis après avoir défini R et R'.*) (QC 6)

3) 9,98 g de benzocaïne sont obtenus à partir de 15 g d'acide 4-aminobenzoïque et d'un excès d'éthanol.

- a) Calculer le rendement de la réaction. (AN 2)
- b) Citer deux facteurs qui permettent d'augmenter le rendement en faveur de la formation de la benzocaïne. (QC 2)

On donne les températures d'ébullition suivantes :

$T_{éb}(\text{benzocaïne}) = 310,7 \text{ } ^\circ\text{C}$; $T_{éb}(\text{éthanol}) = 78,3 \text{ } ^\circ\text{C}$

IV) L'acide ricinoléique et la triricinoléine (9 pts)

L'huile de ricin ("*Rizinusöl*; *castor oil*") a de nombreuses applications dans les domaines cosmétique, alimentaire et pharmaceutique. L'huile de ricin est très riche en triricinoléine, un triglycéride de l'acide ricinoléique qui comporte trois chaînes carbonées -R identiques.

5 g de triricinoléine sont soumis à la réaction avec 100 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium 0,25 M.

1) Établir l'équation de la réaction de la triricinoléine avec l'hydroxyde de sodium (employer la notation simplifiée -R pour désigner les chaînes carbonées du triglycéride). (QC 2)

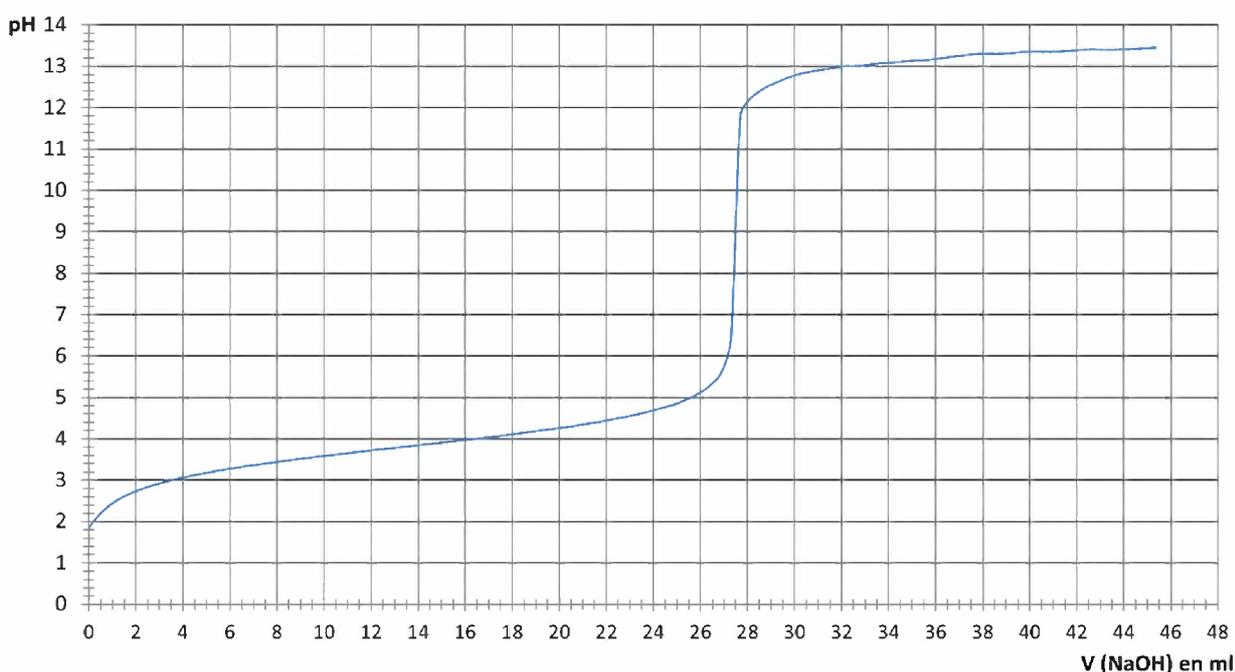
2) Après réaction, l'excès de NaOH est titré par une solution d'acide chlorhydrique 0,5 M. Le point d'équivalence est atteint après addition de 17,81 ml d'acide.

- Calculer la quantité de matière de NaOH restant après la réaction avec la triricinoléine. (AN 1)
- Trouver la masse molaire du triglycéride. (AN 3)
- Trouver la formule semi-développée de l'acide ricinoléique, sachant qu'il comporte une liaison double en C₉ et qu'il contient un groupement -OH en C₁₂. (AN 2/ANN 1)

V) L'acide glycolique dans une lotion tonique (13 pts)

L'acide glycolique (acide hydroxyéthanoïque) est dosé dans une lotion tonique utilisée pour nettoyer le visage.

Le flacon de la lotion indique un pourcentage en masse d'acide glycolique de 10 %. Afin de vérifier cette indication, 20 ml de la lotion ont été titrés par une solution de NaOH 1 M. La courbe de titrage résultante est représentée ci-dessous :

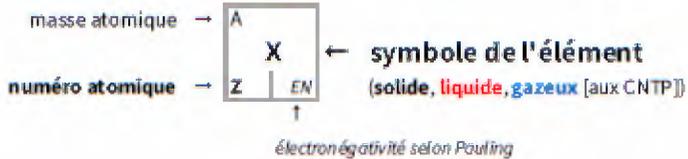


- 1) Établir l'équation de la réaction se déroulant entre l'acide glycolique et la solution de NaOH. (ANN 1)
- 2) Déterminer précisément le pK_a de l'acide glycolique sur la courbe de titrage. (ANN 1)
- 3) À l'aide du point d'équivalence, calculer la concentration initiale d'acide glycolique dans la lotion. Vérifier ensuite le pourcentage en masse d'acide glycolique de 10 % indiqué sur l'étiquette, sachant que la masse volumique de la lotion vaut $1,04 \text{ g/cm}^3$. (AN 3)
- 4) La valeur exacte du pK_a de l'acide glycolique vaut 3,83. Calculer les pH suivants en employant la valeur exacte du pK_a :
 - a) le pH initial de la lotion tonique (AN 2)
 - b) le pH après addition de 5 ml de NaOH 1M (AN 3)
 - c) le pH au point d'équivalence (AN 3)

Annexe I :

TABLEAU PERIODIQUE DES ELEMENTS

		I		II												III	IV	V	VI	VII	VIII	
		1		2												13	14	15	16	17	18	
1	1,0 H																					4,0 He
2	6,9 Li	9,0 Be																				
3	23,0 Na	24,3 Mg																				
4	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			
5	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			
6	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			
7	(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	0,7	88	0,9	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118		
	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	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70								
	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	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)

Annexe II : **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 ⁽²⁴⁾
	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		

⁽²⁴⁾ L'anion nitrate est uniquement un oxydant fort s'il est introduit dans le milieu réactionnel sous forme d'acide nitrique concentré

Annexe III : *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 IV : **Tableau des pK_a**

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

acides forts (plus forts que H_3O^+) HCl, HBr, HI, HClO ₄ , HBrO ₄ , HIO ₄ , HNO ₃ , H ₂ SO ₄		bases de force négligeable Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , ClO ₄ ⁻ , BrO ₄ ⁻ , IO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ , HSO ₄ ⁻		pK_a
cat. oxonium	H ₃ O ⁺	H ₂ O	eau	
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	HOOC-COOH	HOOC-COO ⁻	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 I-COOH	CH ₂ I-COO ⁻	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	$[Al(H_2O)_6]^{3+}$	$[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$	cat. pentaqua hydroxo aluminium	4,95
cat. pyridinium	$C_5H_5NH^+$	C_5H_5N	pyridine	5,25
cat. hydroxylammonium	NH_2OH^+	NH_2OH	hydroxylamine	6,00
dioxyde de carbone (aq)	$CO_2 + H_2O$	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	$[Cd(H_2O)_6]^{2+}$	$[Cd(OH)(H_2O)_5]^+$	cat. pentaqua hydroxo cadmium	8,50
cat. hexaqua zinc	$[Zn(H_2O)_6]^{2+}$	$[Zn(OH)(H_2O)_5]^+$	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	$(CH_3)_2NH^+$	$(CH_3)_2N$	N,N-diméthylméthanamine	9,87
phénol	C_6H_5OH	$C_6H_5O^-$	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	$CH_3CH_2NH_3^+$	$CH_3CH_2NH_2$	éthanamine	10,75
cat. N,N-diéthyléthan- ammonium	$(C_2H_5)_2NH^+$	$(C_2H_5)_2N$	N,N-diéthyléthanamine	10,81
cat. N-méthylméthan- ammonium	$(CH_3)_2NH_2^+$	$(CH_3)_2NH$	N-méthylméthanamine	10,87
cat. N-éthyléthanammonium	$(C_2H_5)_2NH_2^+$	$(C_2H_5)_2NH$	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