

Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2010

Section: B et C

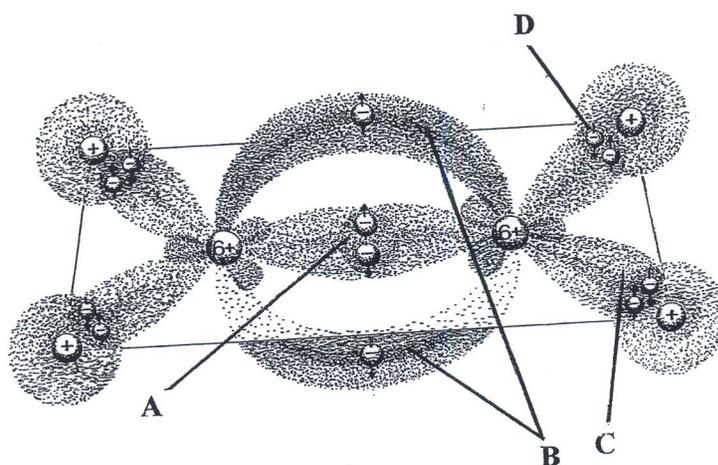
Branche: chimie

Numéro d'ordre du candidat

[QC = question de cours ; AT = question de transfert ; EN = exercice numérique]

I. Addition sur les alcènes (13 pts.)

1) Le schéma ci-dessous représente le recouvrement des nuages électroniques dans une molécule d'éthène :



- a) Nommer la liaison A et préciser les nuages qui se recouvrent pour former cette liaison. [AT : 1]
 - b) Nommer la liaison B et préciser les nuages qui se recouvrent pour former cette liaison. [AT : 1]
 - c) Quels nuages de quels atomes se recouvrent pour former la liaison D ? [AT : 1]
 - d) Dans une molécule d'éthène, indiquer la valeur de l'angle formé entre A et C et entre B et C. [AT : 1]
- 2) a) Donner la formule et le nom des alcènes qui, par hydrogénation, conduisent au 3-méthylpentane. [AT : 3]
 - b) Repérer, parmi ces alcènes, ceux qui représentent une isomérie de configuration. Les nommer en nomenclature CIP respectivement Z/E. [AT : 3] (hydrogénation = addition de H₂)
- 3) Etudier le mécanisme en trois étapes de l'hydratation du propène catalysée par des ions oxonium. [QC : 3]

II. Aldéhydes (20 pts.)

- 1) Comparer et expliquer la volatilité des aldéhydes avec celle des alcanes et des alcools de même masse molaire. [QC : 2]
- 2) a) Etudier le mécanisme de la nitration du benzaldéhyde, sachant que le groupement aldéhyde exerce un effet accepteur de doublet M-. [QC : 5]
- b) Dessiner également les formes contributives à la mésomérie du benzaldéhyde pour expliquer la position du substituant nitro. [AT : 4]

Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2010

Section: B et C

Branche: chimie

Numéro d'ordre du candidat

- 3) Pour embellir son bureau un chimiste fait argenter les parois d'un erlenmeyer. Pour cela il verse 120 ml d'une solution d'éthanal 0,08-M dans l'erlenmeyer, puis ajoute du réactif de Tollens en excès.
- Etudier la préparation du réactif de Tollens. [QC :2]
 - Etablir le système rédox pour la formation du miroir d'argent. [QC :4]
 - La surface à argenter est de 350 cm^2 . Calculer la masse et l'épaisseur en μm du dépôt d'argent.
(Donnée : $\rho(\text{Ag}) = 10,5 \text{ g/cm}^3$) [EN:3]

III. Hydrolyse d'un ester (10 pts.)

Un arôme artificiel de pomme est dû à un ester aliphatique et saturé de formule brute $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$.

- L'hydrolyse de cet ester donne deux composés organiques A et B.
 - Ecrire l'équation de cette hydrolyse en utilisant la formule générale des divers composés.
 - L'hydrolyse est une réaction d'équilibre. Comment peut-on, en général, déplacer cet équilibre dans le sens de l'hydrolyse ? [QC :3]
- On réalise les expériences suivantes à partir de A :
 - * A est oxydé par le dichromate de potassium en milieu acide pour donner un composé organique A_1 .
 - * A_1 réagit avec la DNPH, mais pas avec le réactif de Schiff
 - Quelle est la fonction chimique du composé A_1 ?
 - Quelle est la fonction chimique du composé A ?
 - En déduire la fonction chimique de B. [AT :2]
- La masse molaire de A_1 vaut 58 g/mol .
 - Déterminer la formule semi-développée de A_1 .
 - Déterminer la formule semi-développée de A. [AT :2]
- La molécule B contient une seule ramification, mais n'est pas chirale.
 - Trouver * formule semi-développée de B.
 - Ecrire la formule semi-développée de l'ester. Le nommer. [AT :3]

* une

Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2010

Section: B et C

Branche: chimie

Numéro d'ordre du candidat

IV. Acide hypochloreux (17 pts.)

1) On met l'acide hypochloreux en présence :

- a) de l'ion sulfite,
- b) de l'hydroxyde de sodium.

Dresser les équations de protolyse envisageables et discuter chaque fois, si la protolyse est à considérer comme complète, équilibrée ou nulle. [AT/EN :3]

2) L'acide hypochloreux est moins acide que l'acide chloreux.

- a) Expliquer en comparant les molécules concernées.
- b) Vérifier en calculant le degré de dissociation α des deux solutions acides 0,2 M. [EN/AT :3]

3) On réalise le titrage de 20 ml d'une solution d'acide hypochloreux par une solution de $\text{KOH}_{(aq)}$ 0,02 M et on obtient la courbe de titrage représentée au-dessous.

Vérifier par un calcul :

- a) le pH de la solution initiale de l'acide hypochloreux, [EN :4]
- b) le pH au point d'équivalence, [EN :3]
- c) le pH après ajout de 7 ml de $\text{KOH}_{(aq)}$, [EN :2]
- d) le pH après ajout de 14 ml de $\text{KOH}_{(aq)}$. [EN :2]

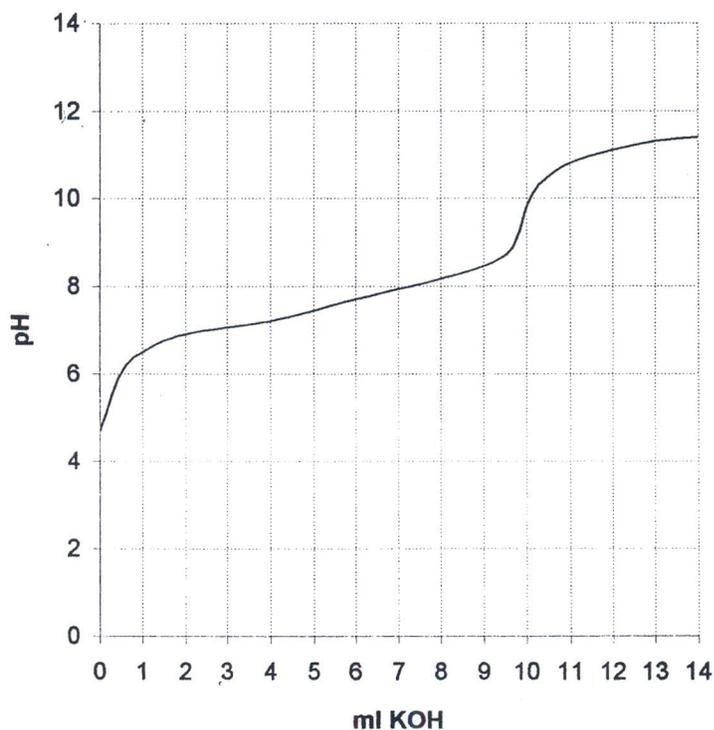


Tableau des pKa
(abréviations : ac. = acide ; cat. = cation ; an. = anion)

acides forts (plus forts que H ₃ O ⁺) HI, HBr, HCl, HClO ₄ , HNO ₃ , H ₂ SO ₄		bases de force négligeable		
cat. hydronium	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
cat. hexaqua thallium III	[Tl(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Tl(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	cat. pentaqua hydroxo thallium III	1,14
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 gallium III	[Ga(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Ga(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	cat. pentaqua hydroxo gallium III	2,62
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
cat. hexaqua vanadium III	[V(H ₂ O) ₆] ³⁺	[V(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	cat. pentaqua hydroxo vanadium III	2,92
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	[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Al(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	cat. pentaqua hydroxo aluminium	4,95
cat. pyridinium	C ₅ H ₅ NH ⁺	C ₅ H ₅ N	pyridine	5,25
cat. hydroxylammonium	NH ₃ OH ⁺	NH ₂ OH	hydroxylamine	6,00
dioxyde de carbone (aq)	CO ₂ + H ₂ O	HCO ₃ ⁻	an. hydrogénocarbonate	6,12
ac. sulfhydrique	H ₂ S	HS ⁻	an. hydrogénosulfure	7,04
an. hydrogénosulfite	HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	an. sulfite	7,20
an. dihydrogénophosphate	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	an. hydrogénophosphate	7,21
ac. hypochloreux	HClO	ClO ⁻	an. hypochlorite	7,55
cat. hexaqua cadmium	[Cd(H ₂ O) ₆] ²⁺	[Cd(OH)(H ₂ O) ₅] ⁺	cat. pentaqua hydroxo cadmium	8,50
cat. hexaqua zinc	[Zn(H ₂ O) ₆] ²⁺	[Zn(OH)(H ₂ O) ₅] ⁺	cat. pentaqua hydroxo zinc	8,96
cat. ammonium	NH ₄ ⁺	NH ₃	ammoniac	9,20
ac. borique	H ₃ BO ₃	H ₂ BO ₃ ⁻	an. borate	9,23
ac. hypobromeux	HBrO	BrO ⁻	an. hypobromite	9,24
ac. cyanhydrique	HCN	CN ⁻	an. cyanure	9,31
cat. triméthylammonium	(CH ₃) ₃ NH ⁺	(CH ₃) ₃ N	triméthylamine	9,87
phénol	C ₆ H ₅ OH	C ₆ H ₅ 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. méthylammonium	CH ₃ NH ₃ ⁺	CH ₃ NH ₂	méthylamine	10,70
cat. éthylammonium	CH ₃ CH ₂ NH ₃ ⁺	CH ₃ CH ₂ NH ₂	éthylamine	10,75
cat. triéthylammonium	(C ₂ H ₅) ₃ NH ⁺	(C ₂ H ₅) ₃ N	triéthylamine	10,81
cat. diméthylammonium	(CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺	(CH ₃) ₂ NH	diméthylamine	10,87
cat. diéthylammonium	(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ ⁺	(C ₂ H ₅) ₂ NH	diéthylamine	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 ₂ O	OH ⁻	anion hydroxyde	15,74

acides de force négligeable

bases fortes
(plus fortes que OH⁻)
O²⁻, NH₂⁻, anion alcoolate RO⁻)

TABLEAU PERIODIQUE DES ELEMENTS

groupes principaux		groupes secondaires										groupes principaux							
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII				
1,0 H 1															4,0 He 2				
6,9 Li 3	9,0 Be 4														20,2 Ne 10				
23,0 Na 11	24,3 Mg 12														39,9 Ar 18				
39,1 K 19	40,1 Ca 20	45,0 Sc 21	47,9 Ti 22	50,9 V 23	52,0 Cr 24	54,9 Mn 25	55,8 Fe 26	58,9 Co 27	58,7 Ni 28	63,5 Cu 29	65,4 Zn 30	69,7 Ga 31	72,6 Ge 32	74,9 As 33	79,0 Se 34	79,9 Br 35	83,8 Kr 36		
85,5 Rb 37	87,6 Sr 38	88,9 Y 39	91,2 Zr 40	92,9 Nb 41	95,9 Mo 42	(97) Tc 43	101,1 Ru 44	102,9 Rh 45	106,4 Pd 46	107,9 Ag 47	112,4 Cd 48	114,8 In 49	118,7 Sn 50	121,8 Sb 51	127,6 Te 52	126,9 I 53	131,3 Xe 54		
132,9 Cs 55	137,3 Ba 56	175,0 Lu 71	178,5 Hf 72	180,9 Ta 73	183,9 W 74	186,2 Re 75	190,2 Os 76	192,2 Ir 77	165,1 Pt 78	197,0 Au 79	200,6 Hg 80	204,4 Tl 81	207,2 Pb 82	209,0 Bi 83	(209) Po 84	(210) At 85	(222) Rn 86		
(223) Fr 87	226,0 Ra 88	(260) Lr 103	(261) Rf 104	(262) Db 105	(266) Sg 106	(264) Bh 107	(269) Hs 108	(268) Mt 109											
lanthanides		138,9 La 57	140,1 Ce 58	140,9 Pr 59	144,2 Nd 60	(145) Pm 61	150,4 Sm 62	152,0 Eu 63	157,3 Gd 64	158,9 Tb 65	162,5 Dy 66	164,9 Ho 67	167,3 Er 68	168,9 Tm 69	173,0 Yb 70				
actinides		227,0 Ac 89	232,0 Th 90	231,0 Pa 91	238,0 U 92	237,0 Np 93	(244) Pu 94	(243) Am 95	(247) Cm 96	(247) Bk 97	(251) Cf 98	(254) Es 99	(257) Fm 100	(258) Md 101	(259) No 102				