

Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2010

Section: B et C

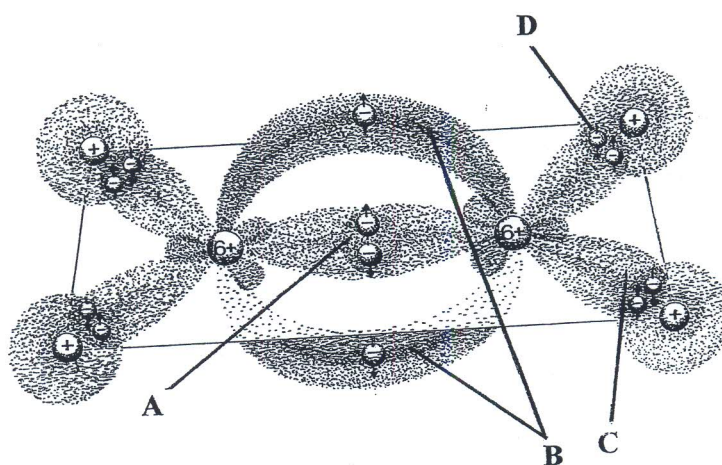
Branche: chimie

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 H_2)
- 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]

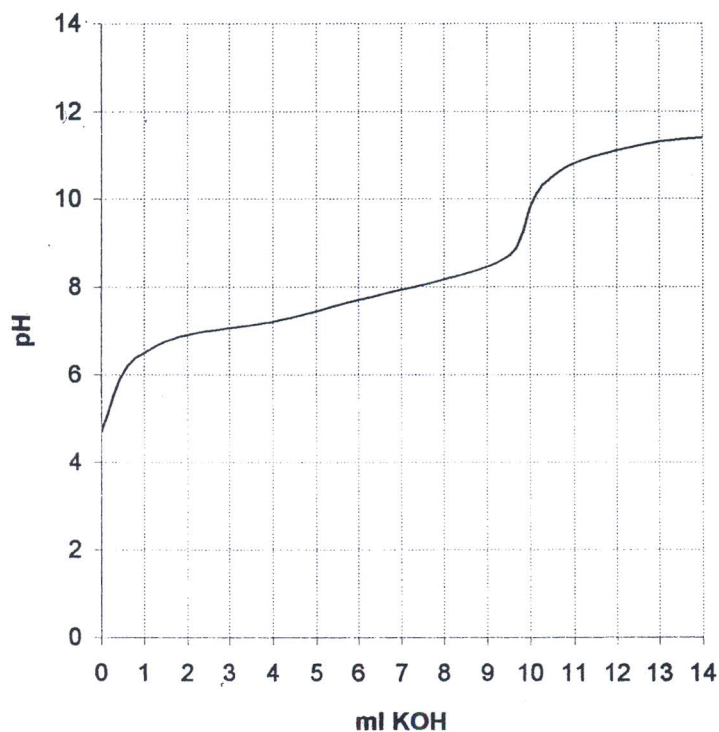


Tableau des pKa
(abréviations : ac. = acide ; cat. = cation ; an. = anion)

| 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. hydrogénooxalate | 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 | | | | | | | | | | | | | | 16,0 O 8 | 19,0 F 9 | 20,2 Ne 10 | | |
| 23,0 Na 11 | 24,3 Mg 12 | | | | | | | | | | | | | | 32,1 S 16 | 35,5 Cl 17 | 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 | | | | |