

## Epreuve écrite

**Examen de fin d'études secondaires 2013**

**Section: B et C**

**Branche: CHIMIE**

**Numéro d'ordre du candidat**

\_\_\_\_\_

(QC = questions de cours : 19 points ; ANN = applications non numériques : 19 points; AN = applications numériques : 22 points)

### **I. Aromaticité et chloration de cycles aromatiques – 14 points**

- 1.1. Décrire la formation du cycle benzénique. (QC2)
- 1.2. Présenter la conception classique, basée sur la mésomérie. (QC3)
- 1.3. Exposer la formation d'un seul nuage moléculaire  $\pi$  dans le noyau benzénique et les arguments expérimentaux en faveur de cette structure électronique. (QC4)
2. En soumettant le benzène à l'action du dichlore en présence de chlorure d'aluminium, on obtient un mélange formé essentiellement de chlorobenzène et de dichlorobenzène.
  - 2.1. Expliquer le rôle du chlorure d'aluminium et dresser l'équation de la préparation du réactif électrophile. (QC2)
  - 2.2. Détailler le mécanisme de la réaction qui conduit au chlorobenzène. (QC2)
  - 2.3. Justifier la position du deuxième substituant sur base de l'effet mésomère. (QC1)

### **II. Composés organiques oxygénés – 13 points**

1. La formule brute  $C_4H_{10}O$  décrit une série de composés isomères.
  - 1.1. Dresser les formules de structure semi-développées des composés répondant à cette formule brute et susceptibles de réagir avec le sodium. Indiquer également pour chaque isomère son nom et sa classe. (ANN2 ; QC2)
  - 1.2. Parmi les isomères recherchés il y en a un qui réagit avec l'oxydant permanganate en milieu acide pour être transformé en cétone. On demande de l'identifier et de dresser les équations du système rédox en question. Nommer la cétone formée. (ANN3)
- 2.1. 5,0 g d'un aldéhyde à chaîne carbonée ramifiée réagissent avec un excès d'hydrogénosulfite de sodium pour former 16,83 g d'un précipité blanc. Retrouver la formule développée et le nom de l'aldéhyde en question. (ANN3)
- 2.2. Dresser le système rédox qui traduit l'oxydation de cet aldéhyde par le réactif de Tollens. (QC3)

### **III. Etude de l'acide lactique $CH_3-CHOH-COOH$ – 12 points**

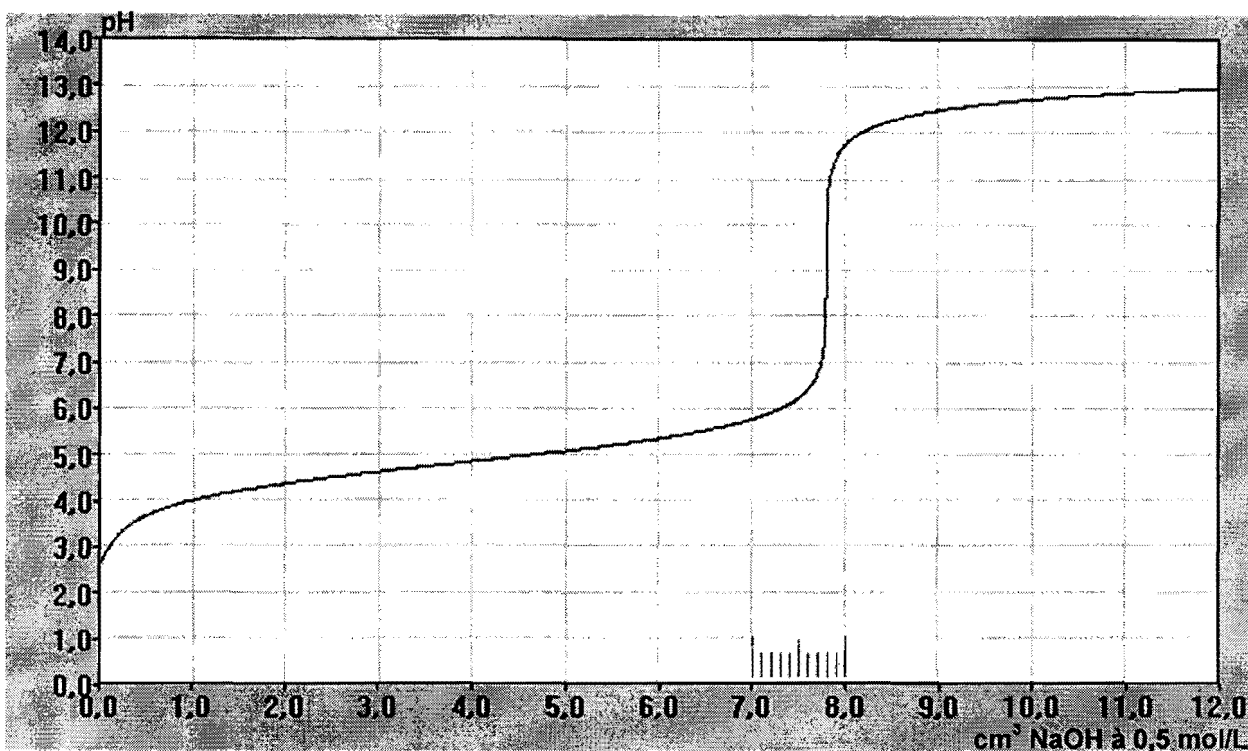
1. Représenter un isomère de fonction et un isomère de position de l'acide lactique. (ANN2)
2. Expliquer pourquoi l'acide lactique est une molécule chirale. (ANN1)
3. Représenter un énantiomère de votre choix (mais toujours le même !)
  - 3.1. en formule de structure spatiale et appliquer la nomenclature CIP. (ANN1)
  - 3.2. en projection de Fischer et préciser la désignation D ou L. (ANN1)
  - 3.3. en projection de Newman suivant l'axe  $C_2 \rightarrow C_3$  dans la conformation la plus stable. (ANN1)
- 4.1. Expliquer, en vous basant sur des considérations électroniques, pourquoi la force acide de l'acide lactique est supérieure à celle de l'acide propanoïque. Illustrer à l'aide de schémas. (ANN3)
- 4.2. Vérifier en calculant le degré de dissociation précis des deux solutions acides à  $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . (AN2)
5. L'acide lactique peut servir à la préparation de l'acide propénoïque. Dresser l'équation traduisant cette réaction (utiliser les formules semi-développées) et indiquer le type de réaction. (ANN1)

#### IV. Calcul du pH de solutions - Solutions tampons - 10 points

1. À 500 cm<sup>3</sup> d'une solution d'ammoniac à 1 mol·L<sup>-1</sup> on ajoute 15 cm<sup>3</sup> d'une solution d'acide nitrique à 65%, de masse volumique 1,40 g·cm<sup>-3</sup>. Calculer le pH de la solution finale. (AN3)
2. On se propose de préparer une solution tampon de pH = 10,0 basé sur le couple HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>;
  - 2.1. Calculer le rapport  $\frac{n_0(\text{CO}_3^{2-})}{n_0(\text{HCO}_3^-)}$  dans cette solution tampon. (AN2)
  - 2.2. Quelle masse de carbonate de sodium faut-il ajouter à 1 litre d'une solution à 0,1 mol·L<sup>-1</sup> d'hydrogénocarbonate de sodium pour obtenir le pH de 10,0 ? (AN2)
  - 2.3. Quelle masse d'hydroxyde de sodium doit-on ajouter à 1 litre d'une solution à 0,1 mol·L<sup>-1</sup> d'hydrogénocarbonate de sodium pour obtenir le pH de 10,0 ? (AN3)

#### V. Titrage de l'acide n-butanoïque - 11 points

Une prise de 10 cm<sup>3</sup> d'une solution d'acide n-butanoïque est soumise au titrage par NaOH à 0,5 mol·L<sup>-1</sup>. La courbe de titrage est reproduite ci-dessous.



1. Indiquer deux arguments qui prouvent que le diagramme représente le titrage d'un acide faible par une base forte. (ANN1)
2. Dresser l'équation de la réaction sur laquelle se base le titrage. (ANN1)
3. Calculer la concentration molaire de la solution aqueuse d'acide butanoïque. (AN2)
4. Dégager (sur le diagramme) le pK<sub>a</sub> du couple acide n-butanoïque/anion n-butanoate et motiver le raisonnement. (ANN1)
5. Vérifier par calcul le pH de la solution initiale de cet acide. (AN2)
6. Vérifier par calcul le pH au point d'équivalence. (AN3)
7. Si le dosage était réalisé sans pH-mètre, quel(s) indicateur(s) coloré(s) de la liste ci-contre faudrait-il choisir ? Motiver le choix. (ANN1)

Indicateur coloré	Domaine de virage	pK <sub>a</sub>
Vert de bromocrésol	pH 3,8 à 5,4	4,7
Rouge de phénol	pH 6,4 à 8,2	7,9
Bleu de thymol	pH 8,0 à 9,6	8,9
Phénolphthaléine	pH 8,2 à 9,8	9,4
Jaune d'alizarine	pH 10,0 à 12,1	11,2

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

<b>acides forts</b> (plus forts que H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) HI, HBr, HCl, HClO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		<b>bases de force négligeable</b>		
cat. hydronium	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	eau	-1,74
ac. chlorique	HClO <sub>3</sub>	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	an. chlorate	-1,00
ac. trichloroéthanoïque	CCl <sub>3</sub> COOH	CCl <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	an. trichloroéthanoate	0,70
ac. iodique	HIO <sub>3</sub>	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	an. iodate	0,80
cat. hexaqua thallium III	Tl(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	Tl(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> <sup>2+</sup>	cat. pentaqua hydroxo thallium III	1,14
ac. oxalique	HOCCOOH	HOCCOO <sup>-</sup>	an. hydrogénooxalate	1,23
ac. dichloroéthanoïque	CHCl <sub>2</sub> COOH	CHCl <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	an. dichloroéthanoate	1,26
ac. sulfureux	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	an. hydrogénosulfite	1,80
an. hydrogénosulfate	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	an. sulfate	1,92
ac. chloreux	HClO <sub>2</sub>	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	an. chlorite	2,00
ac. phosphorique	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	an. dihydrogénophosphate	2,12
ac. fluoroéthanoïque	CH <sub>2</sub> FCOOH	CH <sub>2</sub> FCOO <sup>-</sup>	an. fluoroéthanoate	2,57
cat. hexaqua gallium III	Ga(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	Ga(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> <sup>2+</sup>	cat. pentaqua hydroxo gallium III	2,62
cat. hexaqua fer III	Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	Fe(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> <sup>2+</sup>	cat. pentaqua hydroxo fer III	2,83
ac. chloroéthanoïque	CH <sub>2</sub> ClCOOH	CH <sub>2</sub> ClCOO <sup>-</sup>	an. chloroéthanoate	2,86
ac. bromoéthanoïque	CH <sub>2</sub> BrCOOH	CH <sub>2</sub> BrCOO <sup>-</sup>	an. bromoéthanoate	2,90
cat. hexaqua vanadium III	V(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	V(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> <sup>2+</sup>	cat. pentaqua hydroxo vanadium III	2,92
ac. nitreux	HNO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	an. nitrite	3,14
ac. iodoéthanoïque	CH <sub>2</sub> IOOH	CH <sub>2</sub> IOO <sup>-</sup>	an. iodoéthanoate	3,16
ac. fluorhydrique	HF	F <sup>-</sup>	an. fluorure	3,17
ac. acétylsalicylique	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> COOH	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	an. acétylsalicylate	3,48
ac. cyanique	HOCN	OCN <sup>-</sup>	an. cyanate	3,66
ac. méthanoïque	HCOOH	HCOO <sup>-</sup>	an. méthanoate	3,75
ac. lactique	CH <sub>3</sub> CHOHCOOH	CH <sub>3</sub> CHOHCOO <sup>-</sup>	an. lactate	3,87
ac. ascorbique	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>6</sub> <sup>-</sup>	an. ascorbate	4,17
ac. benzoïque	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	an. benzoate	4,19
cat. anilinium	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	aniline	4,62

ac. éthanoïque	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	an. éthanoate	4,75
ac. propanoïque	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	an. propanoate	4,87
cat. hexaqua aluminium	Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	Al(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> <sup>2+</sup>	cat. pentaqua hydroxo aluminium	4,95
cat. pyridinium	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NH <sup>+</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	pyridine	5,25
cat. hydroxylammonium	NH <sub>2</sub> OH <sup>+</sup>	NH <sub>2</sub> OH	hydroxylamine	6,00
dioxyde de carbone (aq)	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	an. hydrogénocarbonate	6,12
ac. sulfhydrique	H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	an. hydrogénosulfure	7,04
an. hydrogénosulfite	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	an. sulfite	7,20
an. dihydrogénophosphate	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	an. hydrogénophosphate	7,21
ac. hypochloreux	HClO	ClO <sup>-</sup>	an. hypochlorite	7,55
cat. hexaqua cadmium	Cd(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	Cd(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> <sup>+</sup>	cat. pentaqua hydroxo cadmium	8,50
cat. hexaqua zinc	Zn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	Zn(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> <sup>+</sup>	cat. pentaqua hydroxo zinc	8,96
cat. ammonium	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	ammoniac	9,20
ac. borique	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	an. borate	9,23
ac. hypobromeux	HBrO	BrO <sup>-</sup>	an. hypobromite	9,24
ac. cyanhydrique	HCN	CN <sup>-</sup>	an. cyanure	9,31
cat. triméthylammonium	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	triméthylamine	9,87
phénol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	an. phénolate	9,89
an. hydrogénocarbonate	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	an. carbonate	10,25
ac. hypoiodeux	HIO	IO <sup>-</sup>	an. hypoiodite	10,64
cat. méthylammonium	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	méthylamine	10,70
cat. éthylammonium	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	éthylamine	10,75
cat. triéthylammonium	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	triéthylamine	10,81
cat. diméthylammonium	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	diméthylamine	10,87
cat. diéthylammonium	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	diéthylamine	11,10
an. hydrogénophosphate	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	an. phosphate	12,32
an. hydrogénosulfure	HS <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	an. sulfure	12,90
eau	H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>	anion hydroxyde	15,74

<b>acides de force négligeable</b>	<b>bases fortes</b> (plus fortes que OH <sup>-</sup> ) O <sup>2-</sup> , NH <sub>2</sub> <sup>-</sup> , anion alcoolate RO <sup>-</sup> )
------------------------------------	---

## TABLEAU PERIODIQUE DES ELEMENTS

groupes principaux

groupes principaux

I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII
1,0 <b>H</b> 1		groupes secondaires															4,0 <b>He</b> 2
6,9 <b>Li</b> 3	9,0 <b>Be</b> 4											10,8 <b>B</b> 5	12,0 <b>C</b> 6	14,0 <b>N</b> 7	16,0 <b>O</b> 8	19,0 <b>F</b> 9	20,2 <b>Ne</b> 10
23,0 <b>Na</b> 11	24,3 <b>Mg</b> 12	III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II	13	14	15	16	17	18
39,1 <b>K</b> 19	40,1 <b>Ca</b> 20	45,0 <b>Sc</b> 21	47,9 <b>Ti</b> 22	50,9 <b>V</b> 23	52,0 <b>Cr</b> 24	54,9 <b>Mn</b> 25	55,8 <b>Fe</b> 26	58,9 <b>Co</b> 27	58,7 <b>Ni</b> 28	63,5 <b>Cu</b> 29	65,4 <b>Zn</b> 30	69,7 <b>Ga</b> 31	72,6 <b>Ge</b> 32	74,9 <b>As</b> 33	79,0 <b>Se</b> 34	79,9 <b>Br</b> 35	83,8 <b>Kr</b> 36
85,5 <b>Rb</b> 37	87,6 <b>Sr</b> 38	88,9 <b>Y</b> 39	91,2 <b>Zr</b> 40	92,9 <b>Nb</b> 41	95,9 <b>Mo</b> 42	(97) <b>Tc</b> 43	101,1 <b>Ru</b> 44	102,9 <b>Rh</b> 45	106,4 <b>Pd</b> 46	107,9 <b>Ag</b> 47	112,4 <b>Cd</b> 48	114,8 <b>In</b> 49	118,7 <b>Sn</b> 50	121,8 <b>Sb</b> 51	127,6 <b>Te</b> 52	126,9 <b>I</b> 53	131,3 <b>Xe</b> 54
132,9 <b>Cs</b> 55	137,3 <b>Ba</b> 56	175,0 <b>Lu</b> 71	178,5 <b>Hf</b> 72	180,9 <b>Ta</b> 73	183,9 <b>W</b> 74	186,2 <b>Re</b> 75	190,2 <b>Os</b> 76	192,2 <b>Ir</b> 77	195,1 <b>Pt</b> 78	197,0 <b>Au</b> 79	200,6 <b>Hg</b> 80	204,4 <b>Tl</b> 81	207,2 <b>Pb</b> 82	209,0 <b>Bi</b> 83	(209) <b>Po</b> 84	(210) <b>At</b> 85	(222) <b>Rn</b> 86
(223) <b>Fr</b> 87	226,0 <b>Ra</b> 88	(260) <b>Lr</b> 103	(261) <b>Rf</b> 104	(262) <b>Db</b> 105	(266) <b>Sg</b> 106	(264) <b>Bh</b> 107	(269) <b>Hs</b> 108	(268) <b>Mt</b> 109									

lanthanides

138,9 <b>La</b> 57	140,1 <b>Ce</b> 58	140,9 <b>Pr</b> 59	144,2 <b>Nd</b> 60	(145) <b>Pm</b> 61	150,4 <b>Sm</b> 62	152,0 <b>Eu</b> 63	157,3 <b>Gd</b> 64	158,9 <b>Tb</b> 65	162,5 <b>Dy</b> 66	164,9 <b>Ho</b> 67	167,3 <b>Er</b> 68	168,9 <b>Tm</b> 69	173,0 <b>Yb</b> 70
227,0 <b>Ac</b> 89	232,0 <b>Th</b> 90	231,0 <b>Pa</b> 91	238,0 <b>U</b> 92	237,0 <b>Np</b> 93	(244) <b>Pu</b> 94	(243) <b>Am</b> 95	(247) <b>Cm</b> 96	(247) <b>Bk</b> 97	(251) <b>Cf</b> 98	(254) <b>Es</b> 99	(257) <b>Fm</b> 100	(258) <b>Md</b> 101	(259) <b>No</b> 102

actinides