

Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2010

Section: B et C

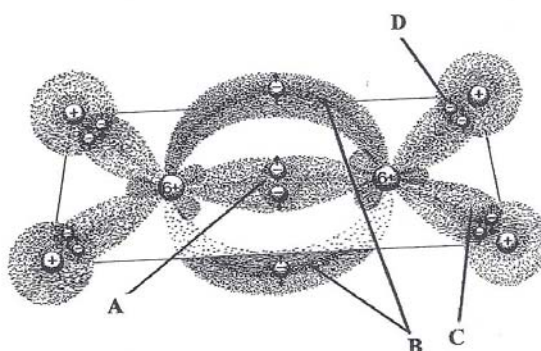
Branche: chimie

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 :



- Nommer la liaison A et préciser les nuages qui se recouvrent pour former cette liaison. [AT:1]
 - Nommer la liaison B et préciser les nuages qui se recouvrent pour former cette liaison. [AT:1]
 - Quels nuages de quels atomes se recouvrent pour former la liaison D ? [AT:1]
 - Dans une molécule d'éthène, indiquer la valeur de l'angle formé entre A et C et entre B et C. [AT:1]
- Donner la formule et le nom des alcènes qui, par hydrogénation, conduisent au 3-méthylpentane. [AT:3]
 - 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)
 - Etudier le mécanisme en trois étapes de l'hydratation du propène catalysée par des ions oxonium. [QC:3]

II. Aldéhydes (20 pts.)

- Comparer et expliquer la volatilité des aldéhydes avec celle des alcanes et des alcools de même masse molaire. [QC:2]
- Etudier le mécanisme de la nitration du benzaldéhyde, sachant que le groupement aldéhyde exerce un effet accepteur de doublet M-. [QC:5]
 - 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 cm². 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 la formule semi-développée de B.
 - Ecrire la formule semi-développée de l'ester. Le nommer. [AT:3]

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 :

- de l'ion sulfite,
- 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]

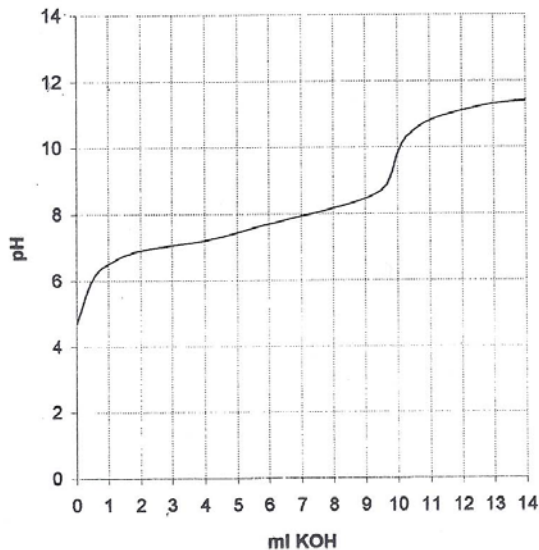
2) L'acide hypochloreux est moins acide que l'acide chloreux.

- Expliquer en comparant les molécules concernées.
- 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 :

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



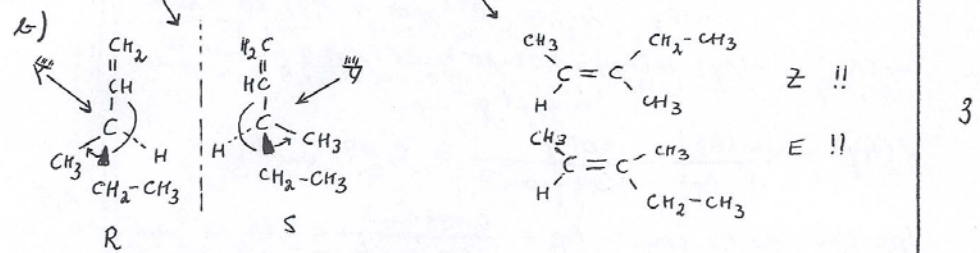
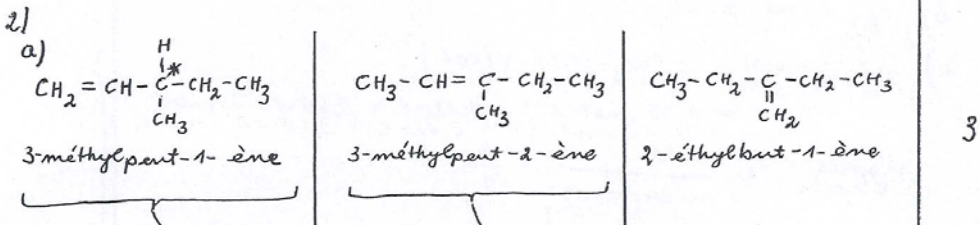
Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2010
 Section: B et C
 Branche: chimie

Corrigé

I. Addition sur les alcènes (13 pts.)

- 1) a) liaison σ : recouvrement de deux nuages hybridés $2sp^2$ 1
 b) liaison π : recouvrement de deux nuages non-hybridés $2p$ 1
 c) recouvrement d'un nuage $1s$ de H avec un nuage $2sp^2$ de C 1
 d) \angle formé par A et C: 120° ; \angle formé par B et C: 90° 1

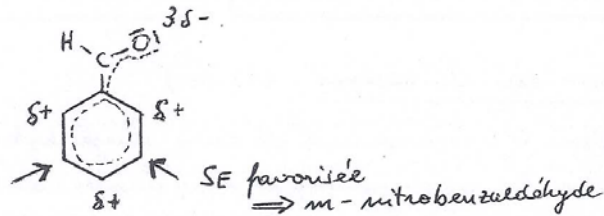
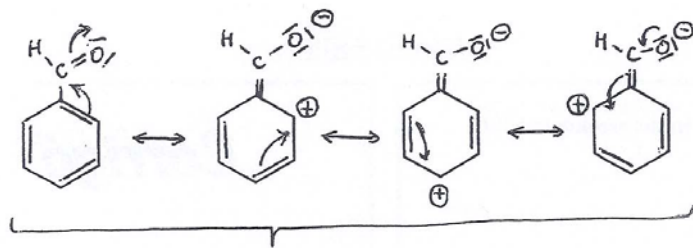


- 3) cf. livre p. 43 3
 /13

II. Aldéhydes (20 pts.)

- 1) cf. livre p. 62 2
 2) a) cf. livre p. 44 5
 (mais remplacer le benzène par le benzaldéhyde !)

II.2) b)



4

II.3) a) cf. livre p. 66

b) cf. livre p. 66

c) $n(\text{CH}_3\text{-CHO}) = c(\text{CH}_3\text{-CHO}) \cdot V(\text{sol.})$

$$= 0,08 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 0,120 \text{ l} = 9,60 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

d'après l'éq. $\frac{n(\text{Ap})}{n(\text{CH}_3\text{-CHO})} = \frac{2}{1}$

$$n(\text{Ap}) = 2 \cdot 9,60 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 1,92 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$m(\text{Ap}) = n(\text{Ap}) \cdot M(\text{Ap}) = 1,92 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot 107,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2,07 \text{ g}$$

$$V(\text{Ap}) = \frac{m(\text{Ap})}{\rho(\text{Ap})} = \frac{2,07 \text{ g}}{10,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 0,197 \text{ cm}^3$$

$$\text{épaisseur de la couche Ap} = \frac{0,197 \text{ cm}^3}{350 \text{ cm}^2} = 5,64 \cdot 10^{-4} \text{ cm} = 5,64 \mu\text{m}$$

2

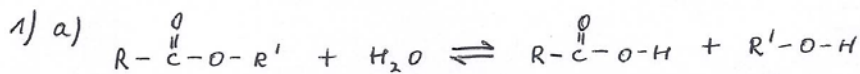
4

1,5

1,5

20

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



b) cf. livre p. 56

3

III. 2) a)

→ $A_1 = \text{cétone}$

0,5

b) Seuls les alcools II sont oxydés en cétones

1

→ $A = \text{alcool secondaire}$

c) L'hydrolyse d'un ester donne un alcool et un acide

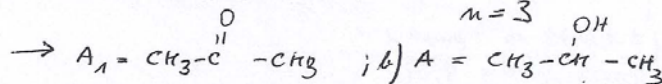
0,5

→ $B = \text{acide carboxylique}$

III. 3) a) formule générale de A_1 : $C_n H_{2n} O$

$$M(A_1) = n \cdot M(C) + 2n M(H) + 16 = 58$$

$$n = 3$$



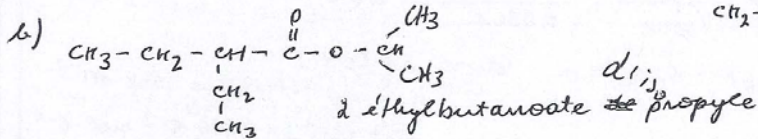
2

4) a) B doit renfermer 6 atomes de carbone

la chaîne carbonée ramifiée avec 5 atomes de carbone ne peut pas avoir un carbone asymétrique

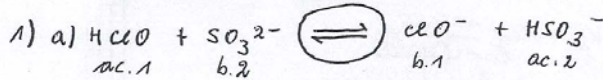
→ une seule formule est possible: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2 - \text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{COOH}$

3



10

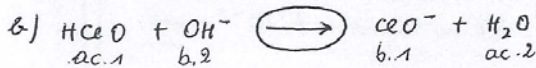
IV. Acide hypochloreux (17 pts.)



$$pK_{a2} - pK_{a1} = 7,20 - 7,55 = -0,35$$

$-3 < \Delta pK_a < +3 \Rightarrow$ équilibre réel

3



$$pK_{a2} - pK_{a1} = 15,74 - 7,55 = 8,19 > 3 \Rightarrow \text{réaction complète}$$

2) a) polarisation de la liaison H-O est d'autant plus forte que le nombre des atomes O électro-négatifs est plus élevé

1

$$b) \text{ pour HClO: } d_1 = \sqrt{\frac{K_{a1}}{c_0}} = \sqrt{\frac{2,82 \cdot 10^{-8}}{0,2}} = 3,75 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{ pour HClO}_2: d_2 = \sqrt{\frac{K_{a2}}{c_0}} = \sqrt{\frac{0,01}{0,2}} = 0,22$$

2

$d_2 \gg d_1$ donc acidité plus forte pour HClO_2

IV.3) a)

$V(\text{KOH}_{\text{aq}})$ ajouté = 10,0 ml (d'après la courbe)

$$c_0(\text{HClO}) = \frac{c(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}_{\text{aq}})}{V(\text{prise})}$$
$$= \frac{0,02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 10,0 \text{ ml}}{20,0 \text{ ml}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

pH d'un acide faible:

$$x^2 + K_2 x - K_2 c_0 = 0 \quad \text{avec } K_2 = 10^{-7,55} = 2,82 \cdot 10^{-8}$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$c_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,6779 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log 1,6779 \cdot 10^{-5} = \underline{4,77}$$

b) au point d'équivalence: pH d'une base faible

$$n(\text{ClO}^-) = n(\text{HClO}) = [\text{HClO}] \cdot V(\text{prise}) =$$
$$= 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 0,020 \text{ l} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$[\text{ClO}^-] = \frac{n(\text{ClO}^-)}{V_{\text{totale}}} = \frac{2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{0,030 \text{ l}} = 6,666 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$x^2 + K_b x - K_b c_0 = 0 \quad \text{avec } x = [\text{OH}^-]$$
$$K_b = 10^{-(14-7,55)} = 3,548 \cdot 10^{-7}$$
$$c_0 = [\text{ClO}^-] = 6,666 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$x = [\text{OH}^-] = 4,845 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\text{pOH} = -\log 4,845 \cdot 10^{-5} = 4,32 \rightarrow \underline{\text{pH} = 9,68}$$

c) pH d'un tampon: $\text{pH} = \text{p}K_2 + \log \frac{n(\text{ClO}^-)}{n(\text{HClO})}$

$$\text{avec: } n(\text{ClO}^-) = n(\text{KOH}) \text{ ajouté} = [\text{KOH}] \cdot V(\text{KOH}_{\text{aq}})$$
$$= 0,02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 0,007 \text{ l} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{HClO}) = n(\text{HClO}) \text{ initial} - n(\text{ClO}^-) \text{ formé}$$
$$= 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} - 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\text{pH} = 7,55 + \log \frac{1,4 \cdot 10^{-4}}{6 \cdot 10^{-5}} = \underline{7,92}$$

d) pH d'une base forte

$$V(\text{KOH}_{\text{aq}}) \text{ en excès} = 14 \text{ ml} - 10 \text{ ml} = 4 \text{ ml}$$

$$n(\text{KOH}) \text{ en excès} = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 0,004 \text{ l} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{n(\text{KOH}) \text{ en excès}}{V_{\text{totale}}} = \frac{8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{0,034 \text{ l}} = 2,353 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\text{pOH} = -\log 2,353 \cdot 10^{-3} = 2,63 \rightarrow \underline{\text{pH} = 11,37}$$

17