## Epreuve écrite

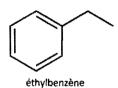
Examen de fin d'études secondaires 2013 Numero d'ordre du candidat Section: B/C Branche: chimie

QC = question de cours ANN = application non numérique AN = application numérique

#### I. Composés aromatiques (16 pts)

rendement.

- 1. L'éthylbenzène est un hydrocarbure aromatique important, principalement utilisé comme intermédiaire dans la fabrication du styrène.
  - a. L'éthylbenzène peut être synthétisé à partir du benzène et d'un halogénure d'alcane, en présence du catalyseur chlorure d'aluminium. Déterminer quel est l'halogénure d'alcane à utiliser et dresser l'équation de la réaction en utilisant les formules en bâtonnets.



- b. Le styrène est obtenu par déshydrogénation catalytique (c.-à-d. par réaction d'élimination du dihydrogène) de la chaîne latérale éthyle. Donner l'équation de la réaction en utilisant les formules en bâtonnets.
- c. Le styrène est utilisé pour fabriquer le polystyrène, un polymère de première importance. Dresser un schéma global de la polyaddition du styrène, conduisant au polystyrène. QC2
- 2. L'éthanoate de benzyle est un ester à odeur de jasmin, couramment employé dans l'industrie des parfums et cosmétiques. Il peut être formé par réaction entre l'alcool benzylique et l'acide éthanoïque.

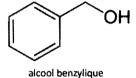
On fait réagir 0,075 mol d'alcool benzylique avec 0,025 mol d'acide

a. Dresser l'équation chimique de la réaction d'estérification.

ANN1

b. Dresser le mécanisme de la réaction d'estérification.

QC6



éthanoïque. Sachant que la constante d'équilibre vaut 3, calculer la masse d'ester obtenue. Calculer le AN4

#### II. Le propan-2-ol : synthèse, propriétés, utilisations (14 pts)

Le propan-2-ol (ou isopropanol ou alcool isopropylique) est un alcool très important sur le plan industriel. Ses utilisations sont nombreuses et il est un réactif de départ pour la synthèse de nombreux dérivés intéressants.

- Le propan-2-ol peut être produit par hydratation à chaud en milieu acide d'un alcène A.
  - a. Dresser l'équation globale de cette synthèse à partir de l'alcène A.

Selon quel mécanisme cette réaction se déroulera-t-elle ? Donner le nom.

QC1

b. Dresser les équations décrivant le mécanisme réactionnel. Préciser le nom du mécanisme.

QC4

2. Le propan-2-ol est largement utilisé comme solvant. Discuter la solubilité dans l'eau des alcools.

QC2

- Le propan-2-ol sert notamment à la synthèse d'acétone, un autre solvant de grande importance dans l'industrie chimique. Etablir le système redox correspondant à l'oxydation du propan-2-ol en acétone par le permanganate de potassium en milieu acide.
- Le 2-bromopropane peut également être préparé à partir de propan-2-ol. Déterminer quel est l'autre réactif nécessaire pour la synthèse et dresser l'équation correspondante.
- Un autre dérivé important du propan-2-ol, entrant dans la composition de certains cosmétiques, est l'ester oléate d'isopropyle. Donner l'équation de la synthèse de ce produit en utilisant les formules semidéveloppées. ANN<sub>2</sub>

#### III. Amines (16 pts)

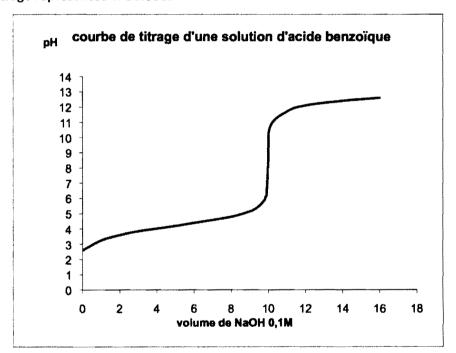
- 1. Donner l'équation de la réaction entre la triéthylamine et l'iodoéthane et présenter le mécanisme de réaction.
- 2. Dans le domaine de l'agriculture, certaines amines sont utilisées directement comme pesticides (herbicides ou fongicides), ou bien constituent des intermédiaires de réaction lors de la synthèse de pesticides.
  - a. Trouver les formules semi-développées de toutes les amines <u>primaires</u> de formule brute C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>N. Quel type d'isomérie existe-t-il entre ces différentes molécules ?
  - b. Parmi ces amines, celle qui est chirale est utilisée comme fongicide pour éviter le développement de moisissures sur les agrumes et les pommes de terre après récolte. Laquelle de ces amines est chirale ? Justifier ! Donner son nom.

    ANN2
  - c. Dresser les formules spatiales des deux énantiomères et indiquer leur configuration en nomenclature CIP.

    ANN2
- 3. L'amine chirale (de 2.b.) se présente sous forme d'un liquide, de densité 0,725.
  - a. Calculer le volume d'amine pure à prélever pour préparer 500 mL d'une solution aqueuse 0,15 M. AN2
  - b. Calculer le pH de la solution obtenue. On donne :  $pK_a$  de l'amine = 10,56 AN2

#### IV. Titrage de l'acide benzoïque (14 pts)

Une prise de 10 cm³ d'une solution d'acide benzoïque de concentration inconnue est titrée avec de l'hydroxyde de sodium 0,1 M. L'enregistrement du pH en fonction du volume de solution d'hydroxyde de sodium ajoutée fournit la courbe de titrage représentée ci-dessous :



1.	Ecrire l'équation de la réaction sur laquelle se base ce titrage.	ANN1
2.	Déduire de la courbe la concentration initiale de la solution d'acide benzoïque.	AN2
3.	Déduire de la courbe le pK <sub>a</sub> du couple acide benzoïque/anion benzoate.	AN1
4.	Calculer le degré de dissociation de l'acide benzoïque avant le titrage.	AN2
5.	Vérifier par le calcul le pH après addition de 3 cm³ de solution de NaOH.	AN3
6.	Vérifier par le calcul le pH au point d'équivalence.	AN4
7.	Choisir, parmi les indicateurs colorés suivants, celui qui convient pour déterminer correctement le poi	nt
	d'équivalence. Justifier.	ANN1

méthylorange domaine de virage 3,1-4,4 bleu de bromothymol domaine de virage 5,5-7,5 phénolphtaléine domaine de virage 8,2-9,8

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

acides forts (plus forts que H₃O+)	bases de force négligeable
HI, HBr, HCl, HClO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	

cat. hydronium	H₃O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	eau	-1,74
ac. chlorique	HClO <sub>3</sub>	CIO <sub>3</sub> -	an. chlorate	-1,00
ac. trichloroéthanoïque	CCl₃COOH	CCl3COO.	an. trichloroéthanoate	0,70
ac. iodique	HIO <sub>3</sub>	IO <sub>3</sub>	an. iodate	0,80
cat. hexaqua thallium III	TI(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	TI(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> <sup>2+</sup>	cat. pentaqua hydroxo thallium III	1,14
ac. oxalique	нооссоон	HOOCCOO-	an. hydrogénooxalate	1,23
ac. dichloroéthanoïque	CHCl₂COOH	CHCl₂COO <sup>-</sup>	an. dichloroéthanoate	1,26
ac. sulfureux	H₂SO₃	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	an. hydrogénosulfite	1,80
an. hydrogénosulfate	HSO <sub>4</sub> -	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	an. sulfate	1,92
ac. chloreux	HClO₂	ClO <sub>2</sub>	an. chlorite	2,00
ac. phosphorique	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	an. dihydrogénophosphate	2,12
ac. fluoroéthanoïque	CH₂FCOOH	CH₂FCOO <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	CH₂CICOOH	CH <sub>2</sub> CICOO <sup>-</sup>	an. chloroéthanoate	2,86
ac. bromoéthanoïque	CH₂BrCOOH	CH₂BrCOO <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> -	an. nitrite	3,14
ac. lodoéthanoïque	CH₂ICOOH	CH₂ICOO⁻	an. iodoéthanoate	3,16
ac. fluorhydrique	HF	F	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⁻	an. acétylsalicylate	3,48
ac. cyanique	HOCN	OCN.	an. cyanate	3,66
ac. méthanoïque	нсоон	HCOO-	an. méthanoate	3,75
ac. lactique	СН₃СНОНСООН	CH₃CHOHCOO <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> -	an. ascorbate	4,17
ac. benzoïque	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO⁻	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	СН₃СООН	CH₃COO <sup>-</sup>	an. éthanoate	4,75
ac. propanoïque	CH₃CH₂COOH	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	C₅H₅NH <sup>+</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	pyridine	5,25
cat. hydroxylammonium	NH₃OH⁺	NH₂OH	hydroxylamine	6,00
dioxyde de carbone (aq)	CO₂ + H₂O	HCO <sub>3</sub>	an. hydrogénocarbonate	6,12
ac. sulfhydrique	H₂S	HS <sup>-</sup>	an. hydrogénosulfure	7,04
an. hydrogénosulfite	HSO <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> <sup>2</sup> ·	an. sulfite	7,20
an. dihydrogénophosphate	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	an. hydrogénophosphate	7,21
ac. hypochloreux	HCIO	CIO <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>	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> )₃NH <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>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	an. carbonate	10,25
ac. hypoiodeux	HIO	IO <sup>-</sup>	an. hypoiodite	10,64
cat. méthylammonium	CH₃NH₃ <sup>+</sup>	CH₃NH₂	méthylamine	10,70
cat. éthylammonium	CH₃CH₂NH₃ <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> )₂NH	diméthylamine	10,87
cat. diéthylammonium	$(C_2H_5)_2NH_2^{+}$	(C₂H₅)₂NH	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	H₂O	OH <sup>-</sup>	anion hydroxyde	15,74

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

## **TABLEAU PERIODIQUE DES ELEMENTS**

groupes principaux	
	,

### groupes principaux

			]											IV	TV	VI	VII	VIII
	1,0		•															4,0
1	H																	He
	1		_															2
	6,9	9,0											10,8	12,0	14,0	16,0	19,0	20,2
2	Li	Be											В	C	N	0	F	Ne
	3	4											5	6	7	8	9	10
	23,0	24,3					groupes	seconda	aires				27,0	28,1	31,0	32,1	35,5	39,9
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	CI	Ar
	11	12	III	IV	V	VI	VII		VIII			11	13	14	15	16	17	18
	39,1	40,1	45,0	47,9	50,9	52,0	54,9	55,8	58,9	58,7	63,5	65,4	69,7	72,6	74,9	79,0	79,9	83,8
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
	85,5	87,6	88,9	91,2	92,9	95,9	(97)	101,1	102,9	106,4	107,9	112,4	114,8	118,7	121,8	127,6	126,9	131,3
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Мо	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
	132,9	137,3	138,9	178,5	180,9	183,9	186,2	190,2	192,2	195,1	197,0	200,6	204,4	207,2	209,0	(209)	(210)	(222)
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	TI	Pb	Bi	Po	At	Rn
	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
	(223)	226,0	227,0	(261)	(262)	(266)	(264)	(269)	(268)	(281)	(281)	(285)						
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn						
	87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112						

lanthanides

actinides

140,1	140,9	144,2	(145)	150,4	152,0	157,3	158,9	162,5	164,9	167,3	168,9	173,0	175,0
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
232,0	231,0	238,0	237,0	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(254)	(257)	(258)	(259)	(256)
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103