

Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2002

Section: B/C

Branche: chimie

Nom et prénom du candidat

12 JUIN 2002

[C = question de cours; TC = transfert/compréhension; An = application numérique]

I. Mécanismes réactionnels (14 pts.)

Etudier les mécanismes des réactions suivantes:

- 1) Préparation du bromoéthane à partir de l'éthanol par substitution nucléophile. [C:9]
- 2) Action de la triéthylamine sur l'iodoéthane. [C:5]

II. Alcools, aldéhydes, cétones (16 pts.)

- 1) Comparer la volatilité des aldéhydes et cétones avec celle des hydrocarbures et des alcools de masse molaire similaire. Expliquer les différences. [C:3]
- 2) Etablir l'équation chimique de l'estérification du propanetriol avec l'acide nitrique. Quel est l'usage du produit obtenu? [C:3]
- 3) Dresser les équations du système rédox de la réaction du propanal avec la liqueur de Fehling. [TC:3]
- 4) L'arôme principal des champignons des prés est l'oct-1-èn-3-ol.
 - a) Est-ce que cette molécule est chirale? Justifier. [TC:1]
 - b) Présente-t-elle l'isomérisation Z/E? Justifier. [TC:1]
 - c) Cet arôme est traité avec:
 - l'eau de brome,
 - la dinitrophénylhydrazine (DNPH),
 - une solution de dichromate de potassium,
 - le réactif de Tollens.Pour chaque test, décrire brièvement les observations faites et expliquer (sans équations chimiques). [TC:5]

Corrigé

[C = question de cours; TC = transfert/compréhension; An = application numérique]

I. Mécanismes réactionnels (14 pts.)

1) livre p. 39-40

C 9

2) livre p. 83

C 5

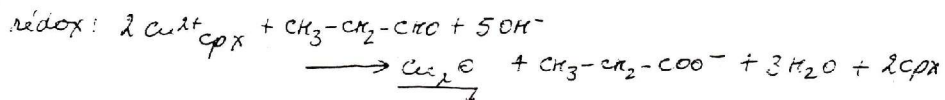
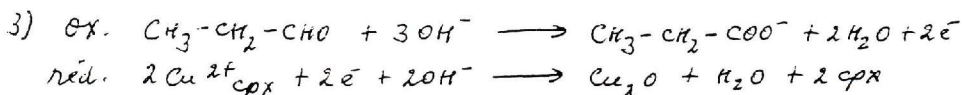
II. Alcools, aldéhydes, cétones (16 pts.)

1) livre p. 62

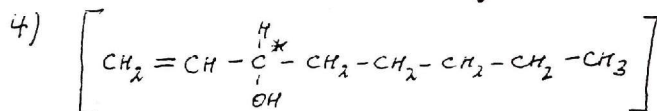
C 3

2) livre p. 59

C 3



TC 3



a) molécule chirale, car C3 est asymétrique
 (quatre substituants différents sur C3)

TC 1

b) pas d'isomérisme Z/E, car C1 porte deux substituants identiques

TC 1

c) - décoloration de l'eau de brome;
 addition de Br_2 sur la liaison double

TC 1,5

- pas de réaction avec DNPH;
 pas de fonction carbonyle présente

TC 1

- orange \longrightarrow vert (Cr^{3+});
 oxydation d'un alcool secondaire en cétone

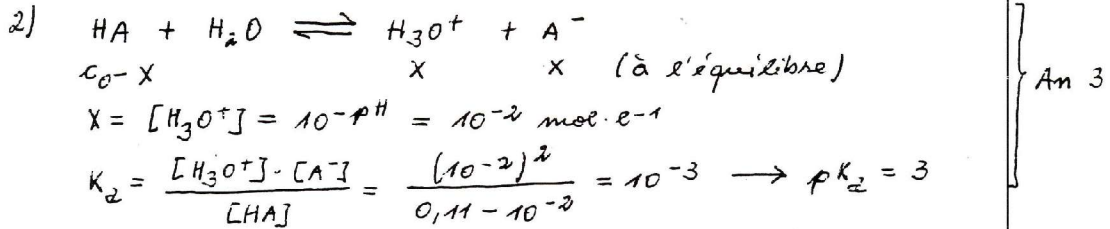
TC 1,5

- pas de réaction;
 pas de fonction aldéhyde présente

TC 1

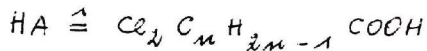
III. Recherche de la formule d'un acide carboxylique (15 pts.)

1) $c_0(\text{HA}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{HA}, \text{prise})} = \frac{0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ l}}{10 \cdot 10^{-3} \text{ l}} = 0,11 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Am 1



3) a) $n(\text{HA}) = c(\text{HA}) \cdot V(\text{HA}) = 0,11 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 0,7 \text{ l} = 0,077 \text{ mol}$

$M(\text{HA}) = \frac{m(\text{HA})}{n(\text{HA})} = \frac{11 \text{ g}}{0,077 \text{ mol}} = 142,86 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

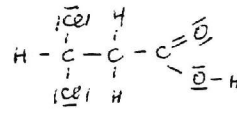
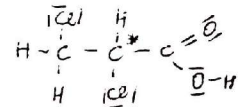
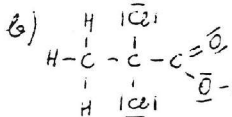


$2 \cdot 35,5 + 12m + 2m - 1 + 45 = 142,86$

$14m = 27,86$

$m = 2$

\Rightarrow formule brute $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{COOH}$ (ou $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$)

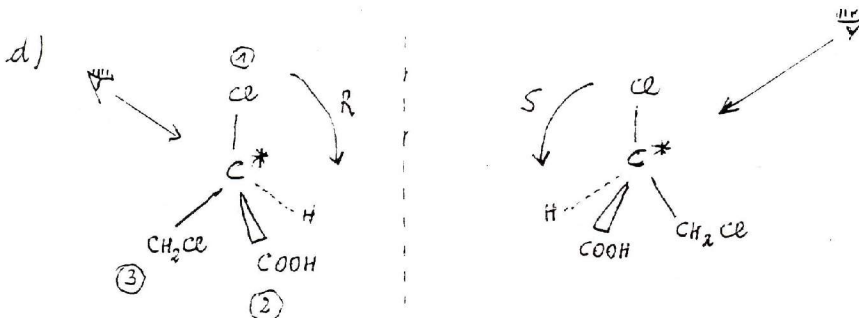


ac. 2,2-dichloro-
propanoïque

ac. 2,3-dichloro-
propanoïque

ac. 3,3-dichloro-
propanoïque

c) l'ac. 2,2-dichloropropanoïque est le plus fort;
la grande proximité des deux atomes Cl à effet I-
appauvrit $-\text{COOH}$ en e^- et favorise le départ de H^+ TC 3



TC 2

IV. Acides, bases et pH (15 pts.)

1) $pK_2 (HNO_2 / NO_2^-) = 3,14$

$x^2 + K_2 x - K_2 c_0 = 0$ avec $x = [H_3O^+]$

$K_2 = 7,24 \cdot 10^{-4}$

$c_0 = 0,10$

$x_1 = 8,16 \cdot 10^{-3} = [H_3O^+]$; $(x_2 = -8,88 \cdot 10^{-3})$

$pH = -\log [H_3O^+] = 2,09$

2) $n(KNO_2) = \frac{m(KNO_2)}{M(KNO_2)} = \frac{8,5 g}{85,1 g \cdot mol^{-1}} = 0,10 mol$

$[KNO_2] = \frac{n(KNO_2)}{V(sol.)} = \frac{0,10 mol}{0,5 l} = 0,2 mol \cdot l^{-1} = [NO_2^-]$

$KNO_2 =$ sel basique

$x^2 + K_b x - K_b c_0 = 0$ avec $x = [OH^-]$

$K_b = 1,38 \cdot 10^{-11}$

$c_0 = 0,2$

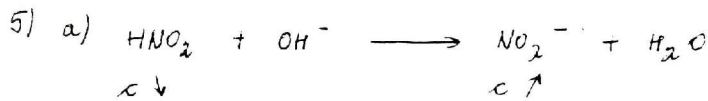
$x_1 = 1,66 \cdot 10^{-6} = [OH^-]$; $(x_2 = -1,66 \cdot 10^{-6})$

$pOH = -\log [OH^-] = 5,78$

$pH = 14 - pOH = 8,22$

3) zone de virage : $pH = pK_2 \pm 1$ (deux de 10 à 12)
 dans la sol. A : forme $HInd$, donc jaune
 dans la sol. B : forme $HInd$, donc jaune

4) $pH = pK_2 + \log \frac{n_0(NO_2^-)}{n_0(HNO_2)} = 3,14 + \log \frac{0,1}{0,05} = 3,44$



b) $n(OH^-) = c \cdot V = 1 mol \cdot l^{-1} \cdot 25 \cdot 10^{-3} l = 0,025 mol$

$pH = pK_2 + \log \frac{0,1 + 0,025}{0,05 - 0,025} = 3,14 + \log \frac{0,125}{0,025} = 3,84$

Am 3

Am 4

TC 2

Am 2

TC 1

Am 3

