

I. Aromaticité et chloration de cycles aromatiques – 14 points

1.1. livre, page 4

QC2

1.2. livre, page 5

QC3

1.3. livre, page 5

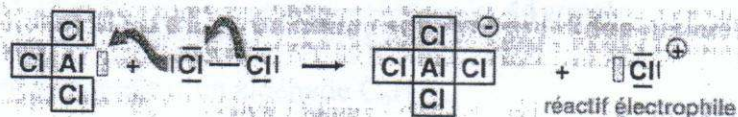
QC4

2. livre, page 45/46

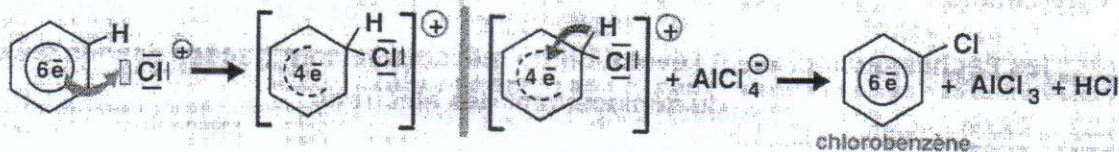
2.1.

AlCl₃ est un composé à structure moléculaire dans lequel la couche électronique externe de Al n'a que 6 électrons: il en résulte une **grande réactivité** qui lui permet d'**induire la rupture hétérolytique de la liaison Cl-Cl** avec formation de l'anion tétrachloroaluminate et du **cation Cl⁺** qui agit comme réactif électrophile dans la réaction étudiée.

QC2

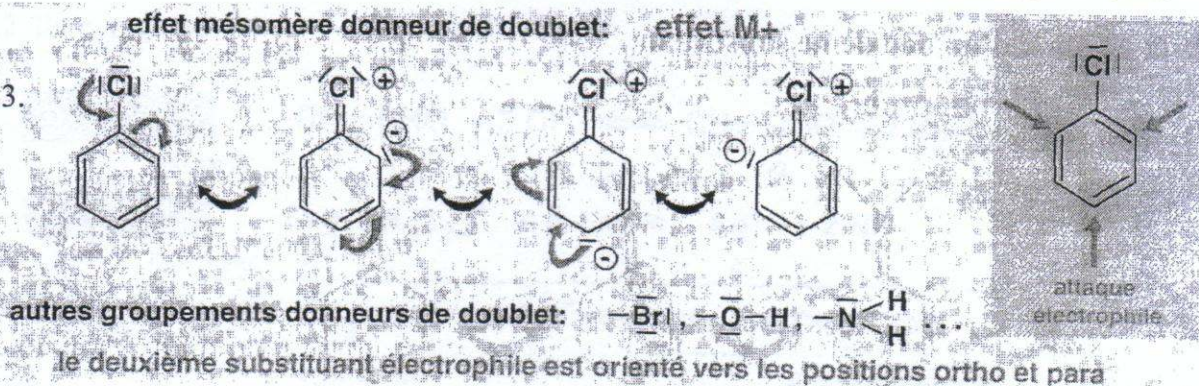


2.2.



QC2

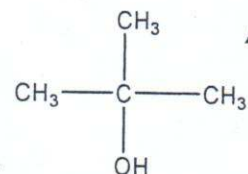
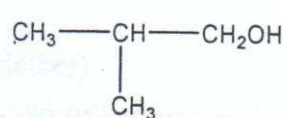
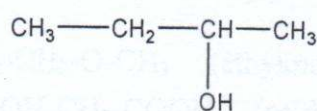
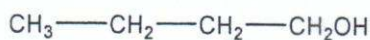
2.3.



QC1

II. Composés organiques oxygénés – 13 points

1.1. Les composés réagissant avec le sodium appartiennent à la fonction alcool.



ANN2

butan-1-ol
(alcool primaire)

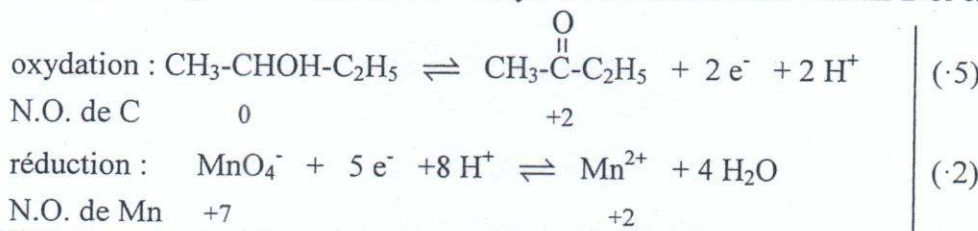
butan-2-ol
(alcool secondaire)

2-méthyl-propan-1-ol
(alcool primaire)

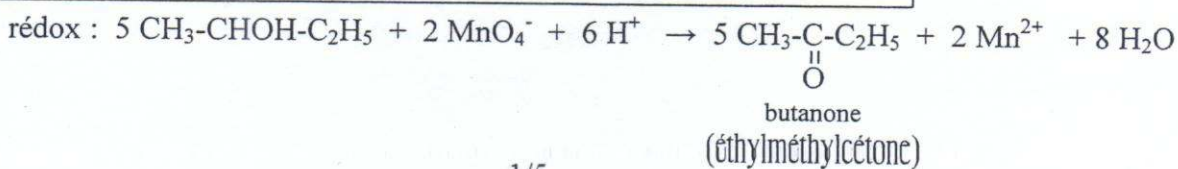
2-méthyl-propan-2-ol
(alcool tertiaire)

QC2

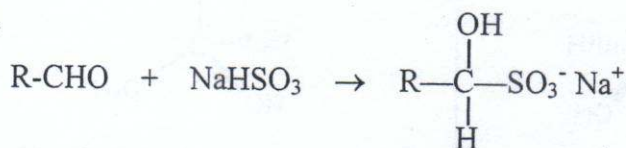
1.2. L'ion permanganate en milieu acide oxyde l'alcool secondaire butan-2-ol en cétone.



ANN3



2.1.



AN3

$$\begin{array}{l} 5,0 \text{ g} \qquad \qquad \qquad 16,83 \text{ g} \\ m(\text{NaHSO}_3) = (16,83 - 5,0) \text{ g} = 11,83 \text{ g} \end{array}$$

$$n(\text{NaHSO}_3) = \frac{m(\text{NaHSO}_3)}{M(\text{NaHSO}_3)} = \frac{11,83 \text{ g}}{104,1 \text{ g/mol}} = 0,1136 \text{ mol} = n(\text{RCHO})$$

$$M(\text{R-CHO}) = \frac{m(\text{R-CHO})}{n(\text{R-CHO})} = \frac{5,0 \text{ g}}{0,1136 \text{ mol}} \approx 44 \text{ g/mol}$$

Formule générale d'un aldéhyde $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$

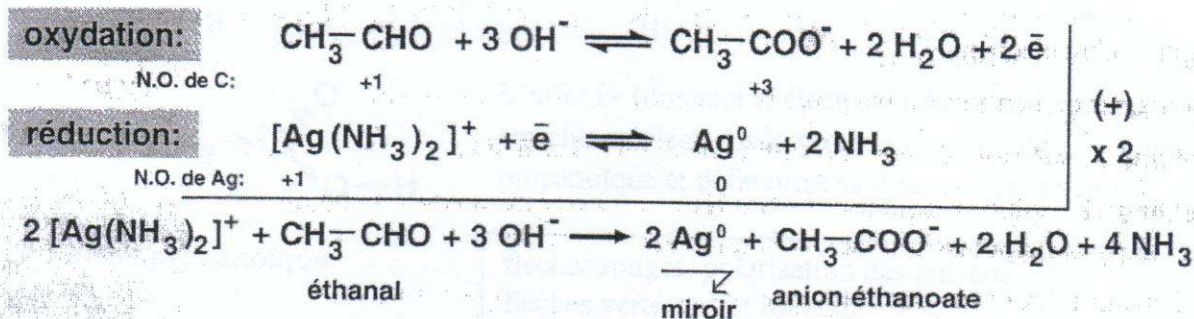
$$\text{Calcul de } n: \quad 12n + 2n + 16 = 44$$

$$14n + 16 = 44 \Leftrightarrow 14n = 28 \Leftrightarrow n = 2$$

Formule semi-développée de l'aldéhyde : $\text{CH}_3\text{-CHO}$ (éthanal)

2.2. livre, page 66

QC3



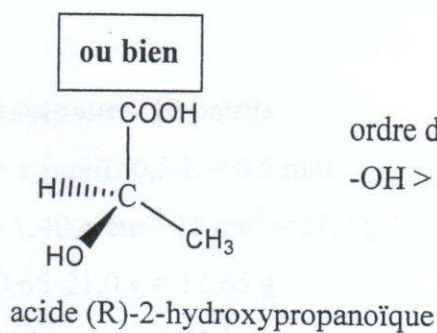
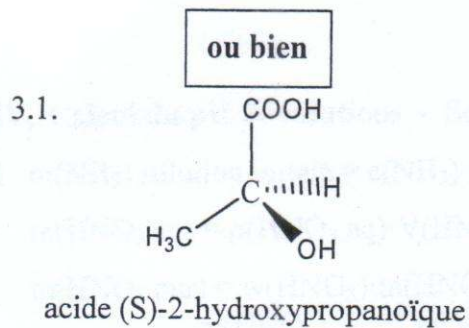
III. Etude de l'acide lactique $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$ - 12 points

1. isomère de fonction : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$ (éthylméthyléther)
isomère de position : $\text{CH}_2\text{OH-CH}_2\text{-COOH}$ (acide 3-hydroxypropanoïque)

ANN2

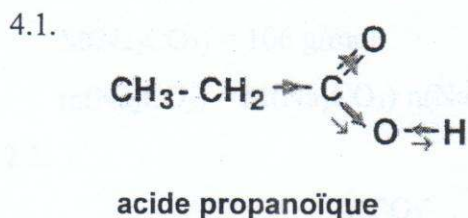
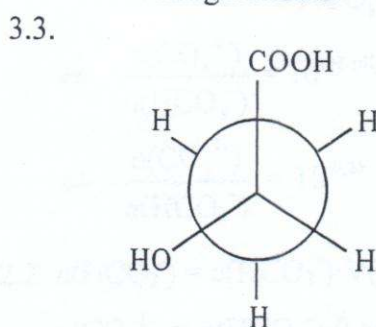
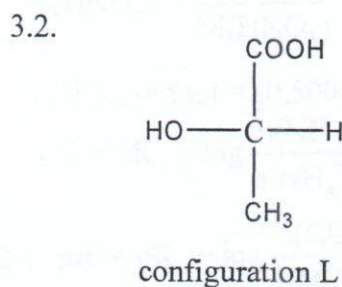
2. L'atome de carbone 2, relié à 4 substituant différents, est un atome asymétrique. Une molécule qui présente un atome de carbone asymétrique est chirale : elle ne présente pas de plan de symétrie interne.

ANN1



ordre de priorité:
-OH > -COOH > -CH₃ > -H

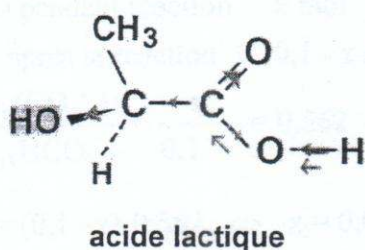
ANN1



L'effet I+ (donneur d'électrons) du groupement -C₂H₅ enrichit en électrons le groupement COOH de l'acide propanoïque et défavorise sa dissociation acide.

ANN3

flèches rouges: polarisation des liaisons
flèches vertes: effet inductif



L'effet I- (attracteur d'électrons) du groupement -OH appauvrit en électrons le groupement COOH de l'acide lactique et favorise sa dissociation acide.

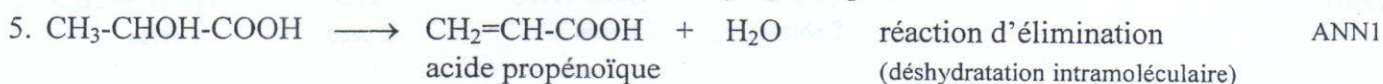
4.2. $K_a = \frac{\alpha^2 \cdot c_0}{(1-\alpha)} \Leftrightarrow c_0 \cdot \alpha^2 + K_a \cdot \alpha - K_a = 0$ condition : $0 < \alpha < 1$

AN2

Pour l'acide lactique $K_a = 10^{-3,87}$ et $c_0 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $\alpha = 0,0515 (= 5,15 \%)$

Pour l'acide propanoïque $K_a = 10^{-4,87}$ et $c_0 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $\alpha = 0,0164 (= 1,64 \%)$

$\alpha(\text{ac.lactique}) > \alpha(\text{ac.propanoïque}) \Rightarrow$ l'acide lactique présente donc une force acide supérieure à celle de l'acide propanoïque.



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

1. $n(\text{NH}_3) \text{ solution initiale} = c(\text{NH}_3) \cdot V(\text{NH}_3) = 1 \text{ mol/L} \cdot 0,5 \text{ L} = 0,5 \text{ mol}$ AN3

$$m(\text{HNO}_3 \text{ aq}) = \rho(\text{HNO}_3 \text{ aq}) \cdot V(\text{HNO}_3 \text{ aq}) = 1,40 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 15 \text{ cm}^3 = 21,0 \text{ g}$$

$$m(\text{HNO}_3 \text{ pur}) = w(\text{HNO}_3) \cdot m(\text{HNO}_3 \text{ aq}) = 0,65 \cdot 21,0 \text{ g} = 13,65 \text{ g}$$

$$n(\text{HNO}_3) = \frac{m(\text{HNO}_3)}{M(\text{HNO}_3)} = \frac{13,65 \text{ g}}{63,0 \text{ g/mol}} = 0,217 \text{ mol} = n(\text{NH}_4^+)_{\text{formé}}$$

$$n(\text{NH}_3) \text{ restant} = (0,500 - 0,217) \text{ mol} = 0,283 \text{ mol}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{n(\text{NH}_3)}{n(\text{NH}_4^+)} = 9,20 + \log \frac{0,283}{0,217} = 9,32$$

2.1 $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{n(\text{CO}_3^{2-})}{n(\text{HCO}_3^-)}$ AN2

$$\Leftrightarrow \frac{n(\text{CO}_3^{2-})}{n(\text{HCO}_3^-)} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_a}$$

$$\Leftrightarrow \frac{n(\text{CO}_3^{2-})}{n(\text{HCO}_3^-)} = 10^{-0,25} \Leftrightarrow \frac{n(\text{CO}_3^{2-})}{n(\text{HCO}_3^-)} = 0,562$$

2.2. $n(\text{HCO}_3^-) = c(\text{HCO}_3^-) \cdot V(\text{HCO}_3^-) = 0,1 \text{ mol/L} \cdot 1 \text{ L} = 0,1 \text{ mol}$ AN2

$$n(\text{CO}_3^{2-}) = n(\text{HCO}_3^-) \cdot 0,562 = 0,1 \text{ mol} \cdot 0,562 = 0,0562 \text{ mol} = n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ g/mol} \cdot 0,0562 \text{ mol} = 5,96 \text{ g}$$

2.3. AN3

	HCO_3^-	+	OH^-	\rightarrow	CO_3^{2-}	+	H_2O
n(X) avant la réaction	0,1 mol		/				excès
$\Delta n(X)$ pendant réaction	x mol	+	x mol	\rightarrow	x mol	+	x mol
n(X) après la réaction	0,1 - x mol		/	\rightarrow	x mol	+	excès

$$\frac{n_0(\text{CO}_3^{2-})}{n_0(\text{HCO}_3^-)} = \frac{x}{0,1 - x} = 0,562 \quad \text{avec } x = n(\text{OH}^-) = n(\text{NaOH}) \text{ à ajouter}$$

$$x = (0,1 - x) \cdot 0,562 \Leftrightarrow x = 0,0562 - 0,562 x \Leftrightarrow x + 0,562 x = 0,0562 \Leftrightarrow 1,562 x = 0,0562$$

$$x = \frac{0,0562}{1,562} = 0,036 \text{ mol}$$

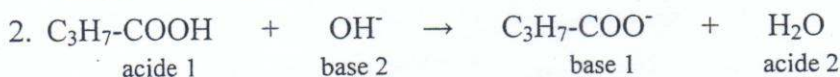
$$m(\text{NaOH}) = M(\text{NaOH}) \cdot n(\text{NaOH}) = 40 \text{ g/mol} \cdot 0,036 \text{ mol}$$

$$m(\text{NaOH}) = 1,44 \text{ g}$$

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

1. - La courbe de titrage présente deux points d'inflexion. ANN1

- Le pH au point d'équivalence se situe dans le domaine basique.



3. V(NaOH) consommé au P.E. = 7,8 mL.

au point équivalent: $n(\text{acide}) = n(\text{base}) \Leftrightarrow c_0(\text{acide}) \cdot V(\text{acide}) = c(\text{base}) \cdot V(\text{base})$

AN2

$$n(\text{NaOH}) = 0,5 \text{ mol/L} \cdot 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = n_0(\text{ac.butanoïque})$$

$$c_0(\text{ac.butanoïque}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{ac.butanoïque})} = \frac{0,5 \text{ mol/L} \cdot 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ L}}{10 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0,39 \text{ mol/L}$$

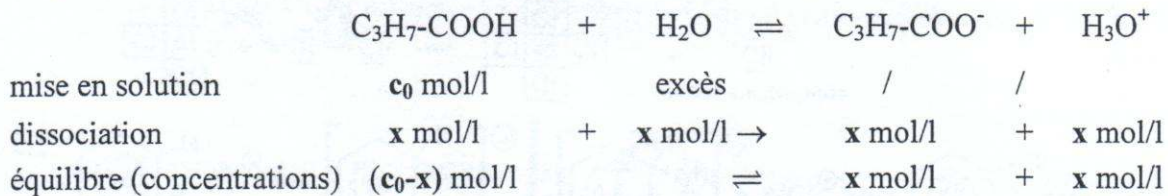
4. Au point de demi-équivalence le tampon obtenu est de composition équimoléculaire et son pH égalise le pK_a du couple acide faible/base conjuguée.

ANN1

Valeur du pK_a dégagé à partir du graphique = 4,8.

5. pH de la solution d'acide n-butanoïque soumise au titrage

AN2



$$K_a = \frac{[C_3H_7-COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[C_3H_7-COOH]} = \frac{x \cdot x}{c_0 - x} = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

$$x^2 + K_a \cdot x - K_a \cdot c_0 = 0 \quad \text{avec } x = [H_3O^+]; K_a = 10^{-4,8} \text{ et } c_0 = 0,39 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

condition: $0 < x < 0,39$

$$x_1 = -2,494 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ à écarter}$$

$$x_2 = 2,478 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = [H_3O^+]$$

$$\text{pH} = -\log(2,478 \cdot 10^{-3}) \Leftrightarrow \text{pH} = 2,61$$

6. pH à l'équivalence

AN3

pH à l'équivalence > 7 , car $C_3H_7-COO^-$ formé par protolyse est une base faible.

$$c(C_3H_7-COO^-) \text{ au P.E.} = \frac{3,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{(10+7,8) \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 2,19 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$$

$$\text{Valeur de } K_b = \frac{10^{-14}}{10^{-4,8}} = 10^{-9,2} = 6,31 \cdot 10^{-10}$$

$$x^2 + K_b \cdot x - K_b \cdot c_0 = 0 \quad \text{avec } x = [OH^-]$$

$$x^2 + 6,31 \cdot 10^{-10} \cdot x - 6,31 \cdot 10^{-10} \cdot 0,219 = 0$$

condition: $0 < x < 2,19 \cdot 10^{-1}$

$$x_1 = -1,176 \cdot 10^{-5} \text{ à écarter}$$

$$x_2 = 1,176 \cdot 10^{-5} = [OH^-]$$

$$\text{pOH} = -\log(1,176 \cdot 10^{-5}) = 4,93$$

$$\text{pH} = 9,07$$

7. Les indicateurs bleu de thymol et phénolphtaléine conviennent car le pH au point d'équivalence se situe dans le domaine de virage des indicateurs.

ANN1