Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2016 **Section: B et C** **Branche: Chimie**	**CORRIGÉ MODÈLE**

A) Réactions autour d'un alcool primaire (24 pts.)

1) a) Formule générale de A: $C_nH_{2n+1}-OH$

$M(A) = 12n + 2n + 1 + 17 = 14n + 18$ g/mol

$\frac{M(O)}{M(A)} = \frac{16}{14n+18} = \frac{18,18}{100} \Leftrightarrow 14n + 18 = \frac{16 \cdot 100}{18,18} \simeq 88$ 2

$14n = 88 - 18 = 70$

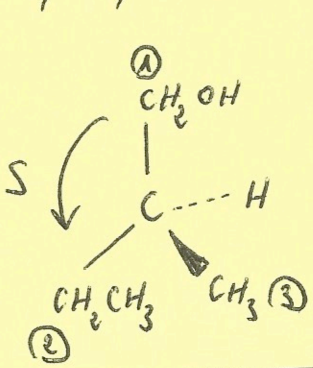
$n = 5$

$\Rightarrow A: C_5H_{11}-OH \; (C_5H_{12}O)$ 2

b) $CH_3-CH_2-\overset{*}{C}H(CH_3)-CH_2-OH$ 2-méthylbutan-1-ol

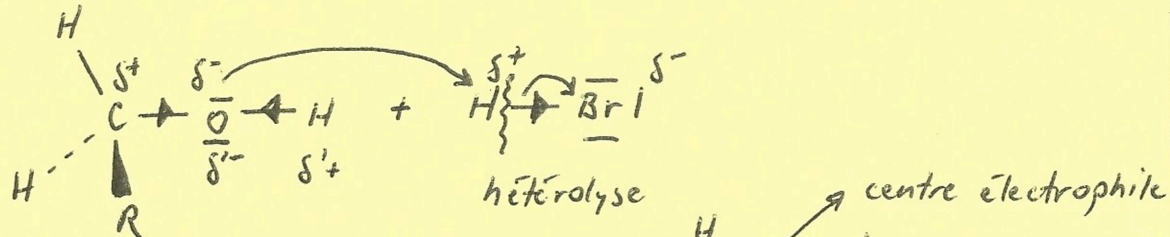
c) La volatilité du 2-méthylbutan-1-ol est nettement réduite par rapport au n-hexane. Ceci s'explique par la polarité du groupement -OH. Alors que les molécules apolaires du n-hexane s'associent seulement par les faibles forces de Van der Waals, la forte différence d'électronégativité entre O et H du groupement hydroxyle fait apparaître des charges partielles qui permettent une association dipôle-dipôle par ponts H. 3

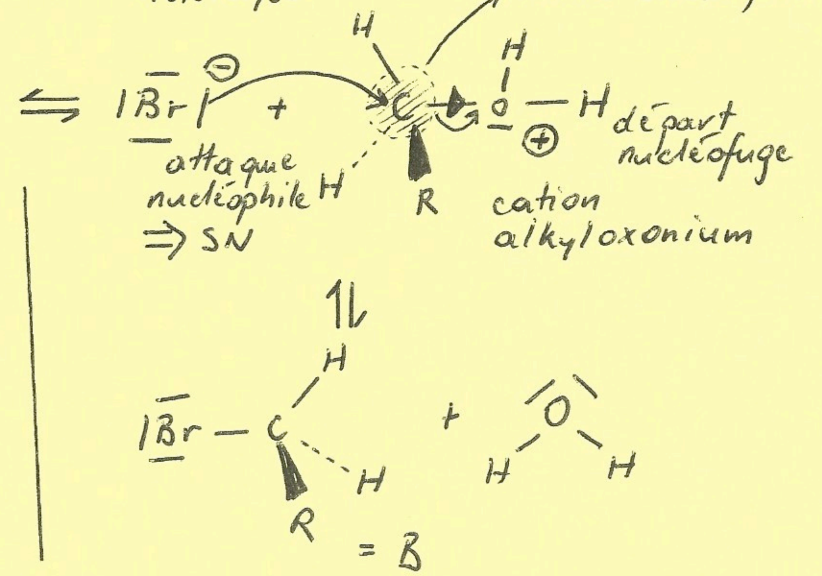
d)



1

2) a) $R = CH_3-CH_2-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}$ | commentaires supplémentaires : cf. livre p. 39+40





bromoalcane B :

$CH_3-CH_2-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-CH_2-Br$

(1-bromo-2-méthylbutane) 5

b) $CH_3-CH_2-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{C}=CH_2$ 2-méthylbut-1-ène = C 2

c) $CH_3-CH_2-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{C}=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_3O^+} CH_3-CH_2-\overset{\substack{OH \\ |}}{\underset{\substack{| \\ CH_3}}{C}}-CH_3$ 2

(2-méthylbutan-2-ol = D)

3) a) $2\,CH_3-CH_2-\overset{\substack{CH_3 \\ |}}{CH}-CH_2-OH + 2\,Na \longrightarrow 2\,CH_3-CH_2-\overset{\substack{CH_3 \\ |}}{CH}-CH_2-O^-Na^+ + H_2$ 2

2 mol 2 mol 2 mol 1 mol

b) $m(A) = \rho \cdot V = 0{,}82\,g/mL \cdot 5\,mL = 4{,}1\,g$ 2

$n(A) = \frac{m}{M} = \frac{4{,}1\,g}{88\,g/mol} = 0{,}0466\,mol$

$n(Na) = \frac{0{,}1\,g}{23\,g/mol} = 4{,}35 \cdot 10^{-3}\,mol \Rightarrow$ Na = réactif limitant

$\frac{n(H_2)}{n(Na)} = \frac{1}{2} \Longleftrightarrow n(H_2) = \frac{1}{2} \cdot 4{,}35 \cdot 10^{-3}\,mol = 2{,}17 \cdot 10^{-3}\,mol$ 1,5

$V(H_2) = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{2{,}17 \cdot 10^{-3}\,mol \cdot 0{,}082\,L \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 296\,K}{0{,}984\,atm} = 0{,}0536\,L = \underline{\underline{53{,}6\,mL}}$ 1,5

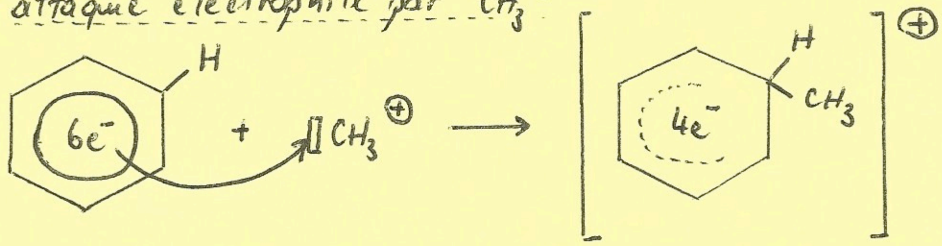
B) Synthèse de l'acide benzoïque (14pts.)

1) formation du réactif électrophile

$\overset{\delta^+}{CH_3} - \overset{\delta^-}{\overline{Cl}|} + \square AlCl_3 \longrightarrow \square CH_3^{\oplus} + [AlCl_4]^{\ominus}$ 2

hétérolyse — réactif électrophile — anion tétrachloroaluminate

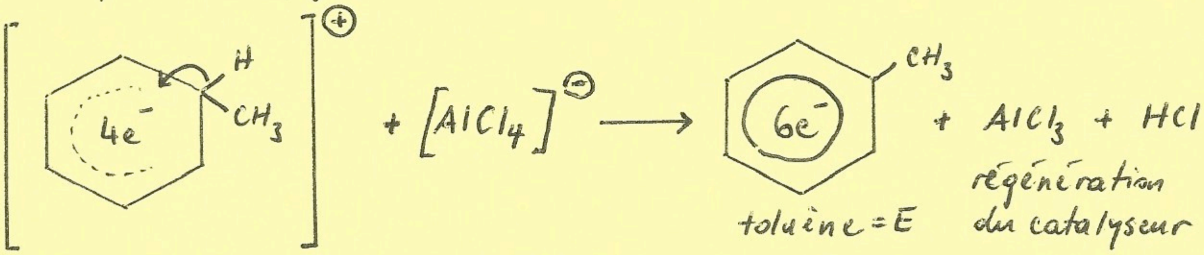
attaque électrophile par $CH_3^{\oplus}$



2

aromaticité supprimée

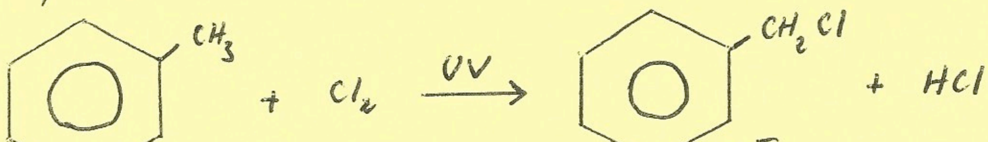
départ électrofuge de $H^{\oplus}$



2

toluène = E — aromaticité restituée — régénération du catalyseur

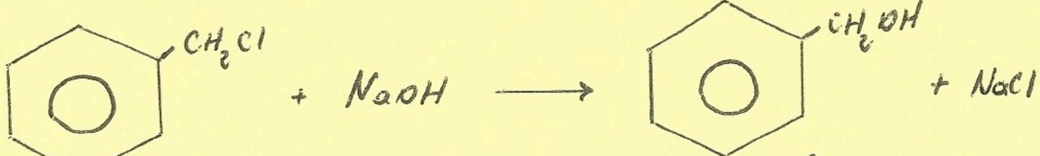
2) étape 2



= F 2

= substitution radicalaire (SR)

étape 3



= G 2

= substitution nucléophile (SN)

3) $R =$ 

première étape :

oxyd. : $R-\overset{-I}{C}H_2-OH \rightleftharpoons R-\overset{+I}{C}HO + 2e^- + 2H^+$ $\quad |\cdot 5$

réd. : $\overset{+VII}{Mn}O_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons \overset{+II}{Mn}{}^{2+} + 4H_2O$ $\quad |\cdot 2$

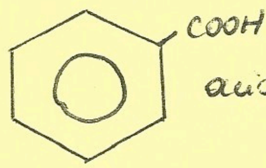
rédox : $5\,R-CH_2-OH + 2\,MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 5\,R-CHO + 2\,Mn^{2+} + 8H_2O$ 4

deuxième étape :

oxyd. : $R-\overset{+I}{C}HO + H_2O \rightleftharpoons R-\overset{+III}{C}OOH + 2e^- + 2H^+$ $\quad |\cdot 5$

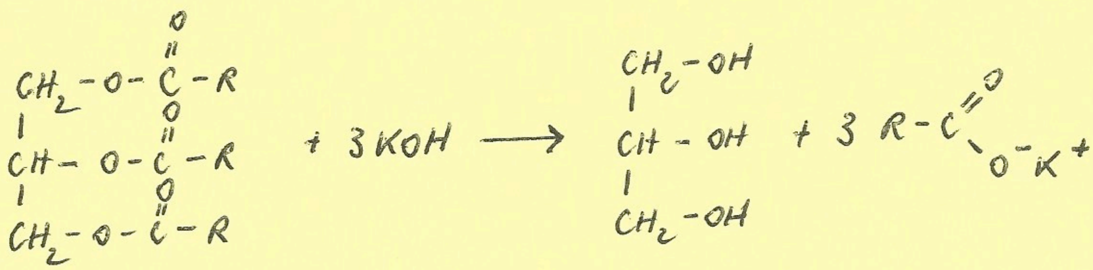
réd. : $MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$ $\quad |\cdot 2$

rédox : $5\,R-CHO + 2\,MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 5\,R-COOH + 2\,Mn^{2+} + 3H_2O$

= 

acide benzoïque

C) Identification d'un acide gras (8pts.)

1) 

2

2) a) $n(HCl) = n(KOH)_{titré} = 0{,}125\ mol/L \cdot 0{,}037\ L = 4{,}625 \cdot 10^{-3}\ mol$

$n(KOH)_{utilisé} = 0{,}5\ mol/L \cdot 0{,}030\ L = 0{,}015\ mol$ 2

$n(KOH)_{consommé} = 0{,}015 - 4{,}625 \cdot 10^{-3} = 0{,}010375\ mol$

$\frac{n(\text{trimyristine})}{n(KOH)} = \frac{1}{3} \Leftrightarrow n(\text{trimyristine}) = \frac{1}{3} \cdot 0{,}010375\ mol$

$= 3{,}458 \cdot 10^{-3}\ mol$

$M(\text{trimyristine}) = \frac{2{,}497\ g}{3{,}458 \cdot 10^{-3}\ mol} = \underline{\underline{722{,}02\ g/mol}}$ 1

b) $M(\text{trimyristine}) = M(3R) + \underbrace{M(C_3H_5(OOC)_3)}_{173\,g/mol} = 722{,}02\ g/mol$

$M(3R) = 722{,}02 - 173 = 549{,}02\ g/mol$ 1,5

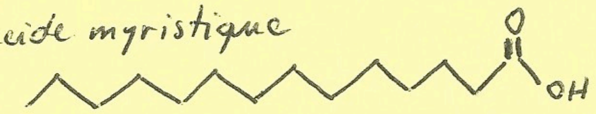
$M(R) = \frac{549{,}02}{3} = 183\ g/mol$

$R = C_nH_{2n+1}$

Donc, $14n + 1 = 183$ 1,5

$14n = 182$

$\underline{n = 13}$ => acide myristique

= 

D) Autour de l'aniline (14 pts.)

1) a) $C_6H_5-NH_2 + H_3O^+ \longrightarrow C_6H_5-NH_3^+ + H_2O$ 1

b) aniline = base faible ; $pK_b = 9{,}38$

$K_b = \frac{x^2}{c_0 - x}$

$c_0 - x = \frac{x^2}{K_b}$ 2

$c_0 = \frac{x^2}{K_b} + x$ avec $x = [OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-5{,}28} = 5{,}25\cdot 10^{-6}\ mol/L$

$K_b = 10^{-pK_b} = 10^{-9{,}38} = 4{,}17\cdot 10^{-10}$

$\Downarrow$

$\underline{\underline{c_0 = 0{,}0661\ mol/L}}$

c) $V(\text{alanine}_{aq}) = \frac{c(HCl)\cdot V(HCl_{aq})}{c(\text{aniline})} = \frac{0{,}1\,mol/L \cdot 16{,}25\,mL}{0{,}0661\,mol/L} = \underline{\underline{24{,}59\ mL}}$ 1

d) au P.E. : sol. de $C_6H_5-NH_3^+$ = acide faible ; $pK_a = 4{,}62$

$n(HCl)_{\text{utilisé}} = n(C_6H_5-NH_3^+)_{\text{formé}} = 0{,}1\ mol/L \cdot 0{,}01625\ L = 1{,}625\cdot 10^{-3}\ mol$ 1,5

$[C_6H_5-NH_3^+] = \frac{1{,}625\cdot 10^{-3}\ mol}{(24{,}59+16{,}25)\cdot 10^{-3}\ L} = 0{,}0398\ mol/L$

$x^2 + K_a\cdot x - K_a\cdot c_0 = 0$ avec $x = [H_3O^+]$

$K_a = 10^{-4{,}62} = 2{,}399\cdot 10^{-5}$ 1,5

$c_0 = 0{,}0398\ mol/L$

$x_1 = 9{,}652\cdot 10^{-4} = [H_3O^+]$

($x_2 = -9{,}8921\cdot 10^{-4}$ à écarter)

$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 9,652 \cdot 10^{-4} = \underline{\underline{3,02}}$

e) $n(C_5H_5-NH_2)_{initial} = 1,625 \cdot 10^{-3}\,mol$

$n(HCl)_{ajouté} = 0,1\,mol/L \cdot 0,01\,L = 10^{-3}\,mol$ 2

$n(C_6H_5-NH_2)_{restant} = 1,625 \cdot 10^{-3} - 10^{-3} = 6,25 \cdot 10^{-4}\,mol$

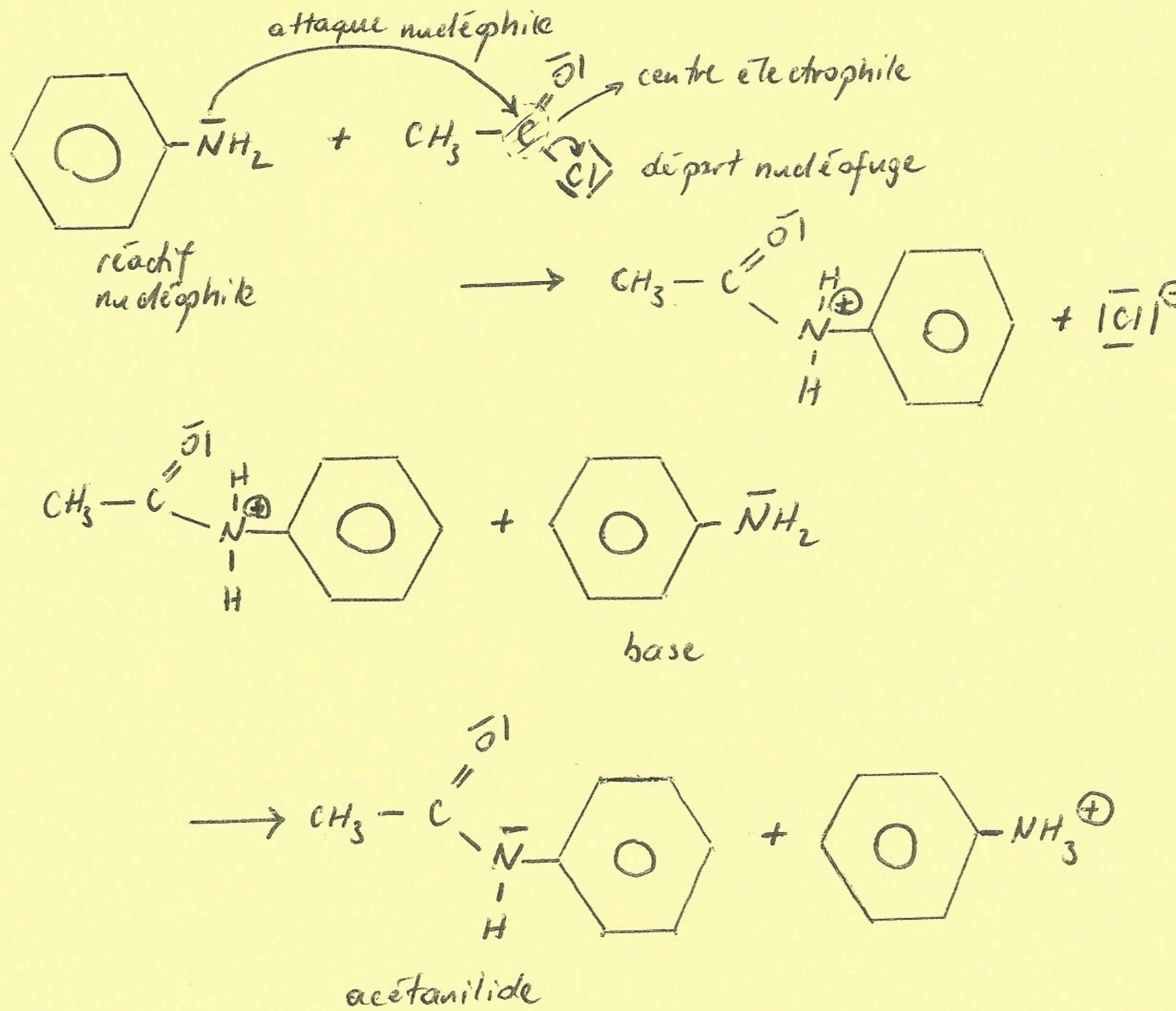
$n(C_6H_5-NH_3^+)_{formé} = n(HCl)_{ajouté} = 10^{-3}\,mol$

solution tampon : $pH = pK_a + \log \dfrac{n(C_6H_5-NH_2)}{n(C_6H_5-NH_3^+)}$

$= 4,62 + \log \dfrac{6,25 \cdot 10^{-4}\,mol}{10^{-3}\,mol}$ 1

$= \underline{\underline{4,42}}$

2)



2

2