

Chimie sections Betc : propositions de  
réponses et barème

1.1. et 1.2 q. de cours

voir cours de chimie organique p. 77, 79, 80

1.1. (3 pts)

1.2 (4 pts)

2.1 q. de transfert: voir cours pages 80 et 81 (3 pts)

2.2 sur la courbe:  $pH_{1/2E} = pK_a$  de l'acide dosé

$pH \approx 4,8$  donc il s'agit de  $CH_3COOH$

confirmation:  $pH$  à 0 me de base = 2,9

or:  $pH = \frac{1}{2} \cdot 4,75 - \frac{1}{2} \log 9,1 = \underline{\underline{2,88!}}$  (2 pts)

2.3 au p.e. solution de base faibles  $CH_3COO^-$

$$n(CH_3COO^-) = n(OH^-) \text{ ajoutés} = V \times c = 10^{-3} \text{ mol}$$

$$V_{\text{mélange}} = 0,020 \text{ L ou } 20 \cdot 10^{-3} \text{ mL}$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - \left( \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \log [B]_0 \right) \quad pK_b = 9,2!$$

$$= 14 - \left( 4,6 - \frac{1}{2} \log \frac{10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} \right) = 14 - 5,25 = \underline{\underline{8,75}}$$

2.4 (2 pts)

espèces chimiques:  $CH_3COOH$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $OH^-$ ,  $Na^+$ ,  $H_3O^+$

$$n(CH_3COOH)_0 = 10^{-3} \text{ mol}$$

à  $V_{\text{base}} = 9 \text{ mL}$ :  $n(CH_3COO^-) = n(OH^-)_{aj} = 9 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1} = \underline{\underline{9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}}$

$$V_{\text{me}} = 19 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

$$n(CH_3COOH) = n(CH_3COO)_0 - n(CH_3COO^-) = 10^{-3} - 9 \cdot 10^{-4} = \underline{\underline{10^{-4} \text{ mol}}}$$

$$pH = pH(\text{tampon}) = pK_a + \log \frac{n(\text{base})}{n(\text{acide})}$$

$$4,8 + \log \frac{9 \cdot 10^{-4}}{10^{-4}} = \underline{\underline{5,75}}$$

donc  $[H_3O^+] = 10^{-5,75} = \underline{\underline{1,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}}}$

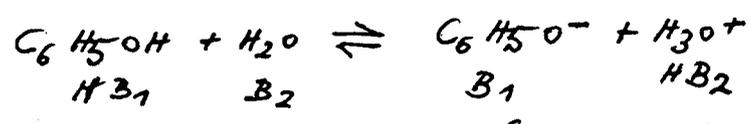
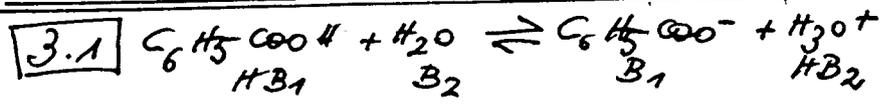
$[OH^-] = 10^{-14} / 1,8 \cdot 10^{-6} = \underline{\underline{5,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}}}$

réponses et bilan, suite

2.4 suite  $[CH_3COO^-] = [Na^+] = 9 \cdot 10^{-4} / 19 \cdot 10^{-3} =$

$4,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

$[CH_3COOH] = 10^{-4} / 19 \cdot 10^{-3} =$   $5,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  (3pts)



vu que  $\alpha [ ]_0$  égale,  $pH(C_6H_5COOH) < pH(C_6H_5OH)$ ,  
 $C_6H_5COOH$  est plus fort que  $C_6H_5OH$  (2pts)

3.2  $K_a = \frac{[C_6H_5O^-][H_3O^+]}{[C_6H_5OH]} = \frac{[H_3O^+]^2}{[C_6H_5OH]_0 - [H_3O^+]}$

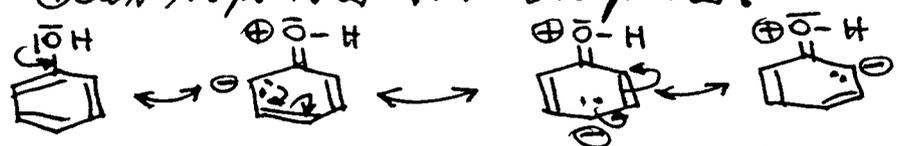
$[H_3O^+] = 10^{-5,9} \text{ mol/L}$

donc  $K_a = \frac{(10^{-5,9})^2}{(1,1 \cdot 10^{-2} - 10^{-5,9})} = 1,45 \cdot 10^{-10}$

$pK_a = 9,8$  cf tableau  $pK_a = 10$  ok!!

(2pts)

3.3 deux réponses sont acceptées:



$\bar{O}H$  groupe donneur de doublet: effet M+

$\Rightarrow$  3 formes contributives portent une charge  $\oplus$  sur O, donc polarisation forte de  $-O^+H$ , d'où départ de  $H^+$  favorisé

ou l'anion ( ) phénolate = particulièrement stable, car stabilisation par mésomérie (...)

$\Rightarrow$  acidité accrue, départ de  $H^+$  favorisé (3pts)

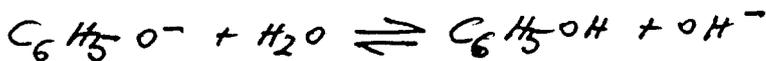
**3.4** solution de base faible:

$$pK_b(\text{tableau}) = 14 - 10 = 4$$

$$[B]_0 = \frac{1,16}{116 \cdot 0,250} = 0,04 \text{ mol/L} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$pK_b + \log 0,04 < 4 !!$$

soit  $[OH^-] = x$



$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{[C_6H_5O^-]_0 - [OH^-]} \Rightarrow \text{résoudre: } x^2 + K_b x - K_b [B]_0$$

$$x^2 + 10^{-4}x - 4 \cdot 10^{-6} = 0 \quad x = 1,95 \cdot 10^{-3} = [OH^-]$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - (-\log 1,95 \cdot 10^{-3}) = 14 - 2,7 = \underline{\underline{11,3}}$$

puis que  $pOH = 2,7 \Rightarrow [OH^-] = 10^{-2,7} \text{ mol/L} = [KOH]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$   
 $m(KOH) \text{ par L de solution } 2 \cdot 10^{-3} \times 56 = 0,112 \text{ g mol/L}$

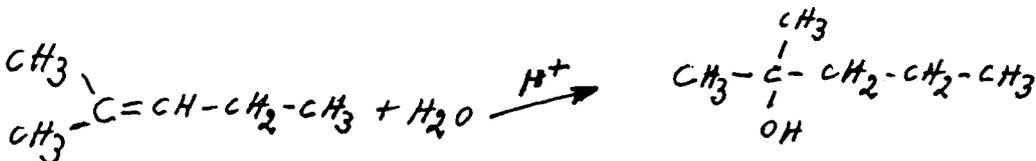
1L solution KOH 5%,  $d = 1,06 = 1060 \text{ g}$ , dont 53g KOH pur

$$\begin{array}{l} 53 \text{ g KOH} \\ 1 \text{ L} - \\ 0,112 - \end{array} \quad \frac{1000 \text{ mL} \cdot 0,112}{53} = \underline{\underline{2,1 \text{ mL de solution}}}$$

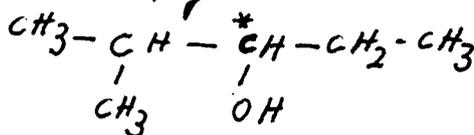
à diluer à 1L

**4** question de cours: cours de ch. org. p.50,51,52

**5.1**



$A_1 = 2\text{-méthylpentan-2-ol}$   
majoritaire



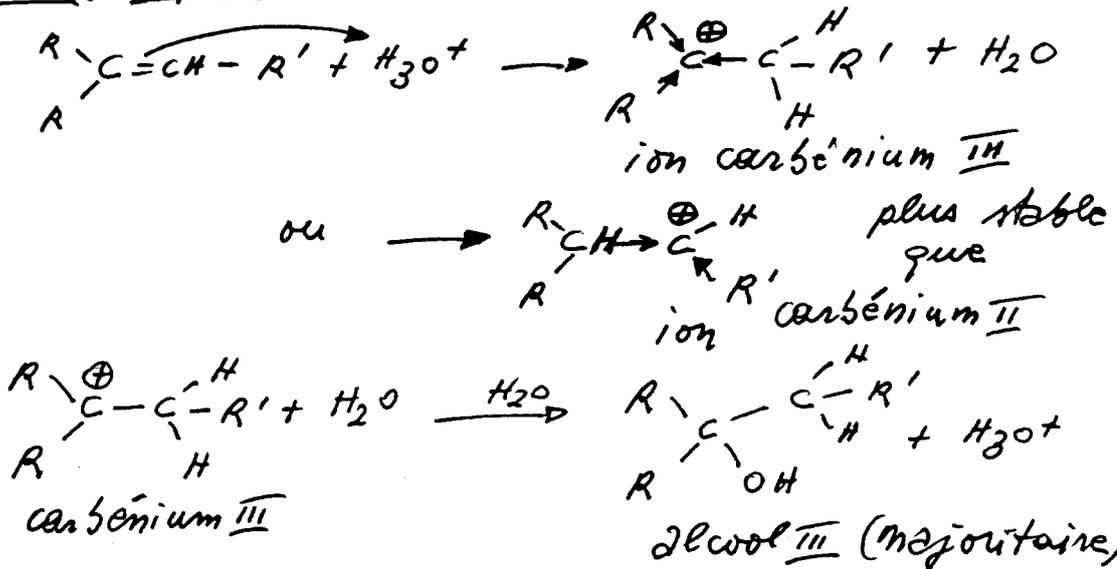
$A_2 = 2\text{-méthylpentan-3-ol}$   
mineure

Règle de Markovnikov: lors de l'addition de  $HX$  sur un  $C=C$  dissymétrique,  $H$  se fixe sur le  $C$  le plus hydrogéné (..... autres formulations) de préférence.

$pH = \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log L$   
 $pK_a = 2pH - \log L$

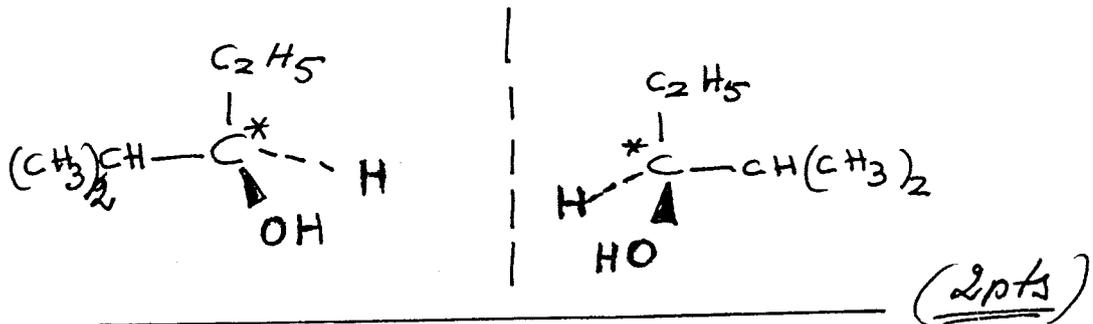
- 4 -  
suite réponses 5.1.

5.2 Essai de méca:

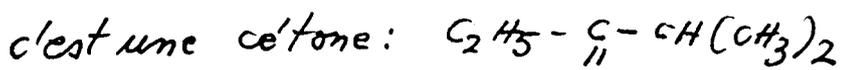
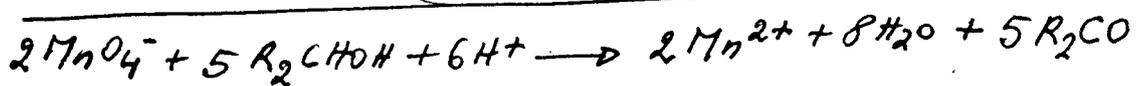
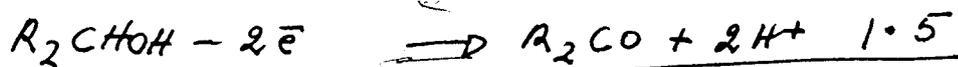


le produit majoritaire se forme par l'intermédiaire du cation carbénium le plus stable (par effet  $I^+$ ) tertiaire (3pts)

5.3 c'est le produit minoritaire qui est chiral (il possède un atome de  $^*C$  asymétrique)



5.4 l'alcool II est oxydable donc le produit 2-méthylpentan-3-ol



2-méthylpentan-3-one (3pts)

Au te réponses 5.5.

**5.5**  $M(\text{alcool}) = M(C_6H_{14}O) = 102 \text{ g/mol}$

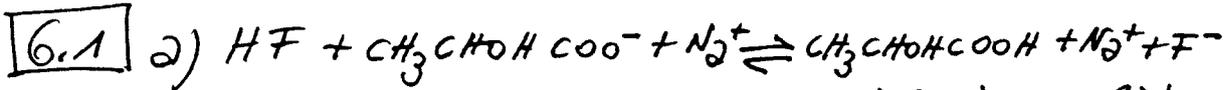
$n(\text{alcool}) = m/M = 5,10/102 = 0,05 \text{ mol}$

$\frac{n(KMnO_4)}{n(R_2CHOH)} = \frac{2}{5} \Leftrightarrow 5n(\text{ox}) = 2n(\text{alcool})$

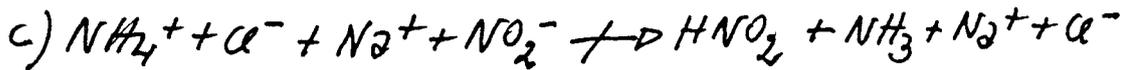
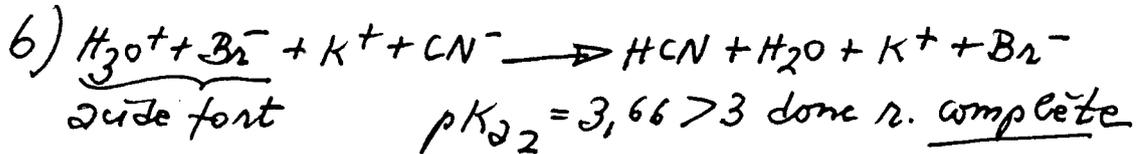
ou  $n = V \times C$

$V(\text{ox}) = \frac{2n(\text{alcool})}{5 \times C(\text{alcool})}$

$= \frac{2 \cdot 0,05}{5 \cdot 0,2} = 0,1 \text{ L} \Rightarrow \underline{\underline{100 \text{ mL (cm}^3)}} \quad (3 \text{ pts})$

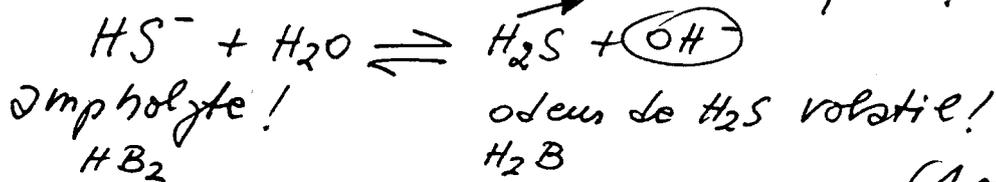
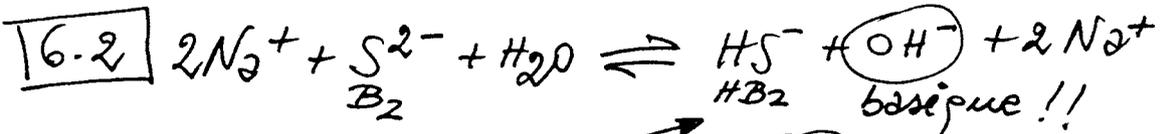


$\Delta pK_a = 3,86 - 3,17 = 0,69$  réaction incomplète  
car  $-3 < \Delta pK_a < +3$



$\Delta pK_a = 3,3 - 9,2 = -5,9 < -3$  donc pas  
r. nu elle

(6 pts)



(1 pt)