

## Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2000  Section: <i>B, C</i>  Branche: <i>Chimie</i>	Nom et prénom du candidat: ..... .....
---------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------

### I. De l'alcool à l'ester

**12 P**

- 1) On considère deux alcools A et B ;  
 A est le 2-méthylbutan-1-ol et B est le 3-méthyl butan-1-ol
- a) Ecrire la formule semi-développée de ces deux alcools T3  
 Préciser le type d'isomérisie existant entre ces deux composés  
 Quelle est de A ou B, la molécule chirale ?  
 Quelle est la cause de la chiralité de cette molécule ?
- b) Donner une représentation spatiale de chacun des énantiomères de la molécule chirale.  
 Indiquer leur configuration R ou S T2
- 2) L'alcool B peut réagir avec l'acide éthanóique C pour donner un ester E utilisé comme arôme de poire dans certains sirops. Sa masse volumique est  $\rho = 0,87 \text{ g/cm}^3$ .
- a) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de B avec C T2
- b) Pour synthétiser E on réalise un montage avec chauffage à reflux où l'on fait réagir pendant 1 heure 53g de C et 33 g de B en présence d'acide sulfurique. Après purification, on recueille  $37 \text{ cm}^3$  de E.
- Calculer la masse de E obtenue et le rendement de la réaction N3
- 3) On peut obtenir l'ester E par une réaction totale du chlorure d'éthanóyle avec l'alcool B  
 Etablir l'équation de la transformation de l'acide éthanóique en chlorure d'éthanóyle par action du pentachlorure de phosphore. C2

### II. Les composés organiques azotés

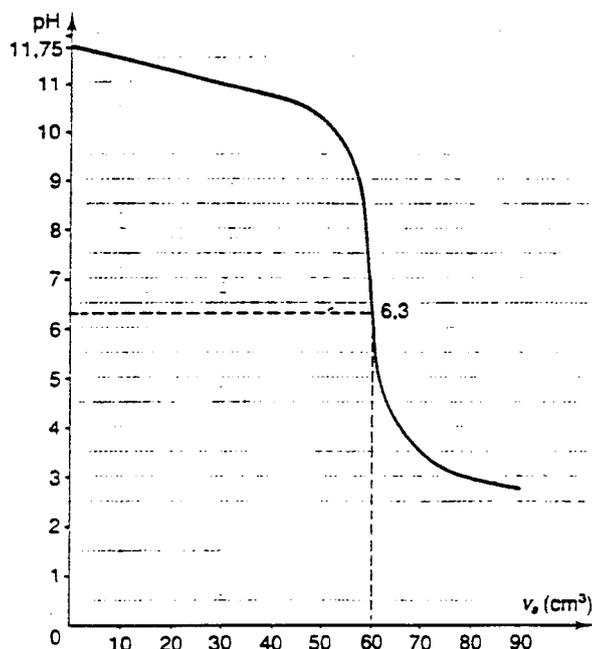
**26P**

- 1) La transformation du benzène en mononitrobenzène se fait à l'aide de l'acide nitrique en présence d'acide sulfurique
- a) Préciser le type de réaction et établir l'équation globale de la mononitration
- b) Etudier le mécanisme réactionnel (noms des étapes + équations) C8
- 2) L'aminobenzène est une amine aromatique couramment appelée aniline.
- a) Etablir les formules contributives à la mésomérisie de l'aniline T3
- b) Si on traite l'aniline par une sol. aq. de dibrome, il se forme de la tribromoaniline. T1  
 Trouver la position des 3 atomes de brome en vous basant sur l'effet orienteur de  $\text{NH}_2$
- c) L'aniline et la diméthylamine ont respectivement un  $\text{pK}_B$  de 9,38 et de 3,13 T2  
 Expliquer la différence de force de ces 2 bases.

## Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2000	Nom et prénom du candidat: ..... .....
Section: <i>B. C</i>	
Branche: <i>Chimie</i>	

3) Le diagramme ci-dessous représente la courbe de titrage de 20 cm<sup>3</sup> d'une solution de diméthylamine à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique 0,02M



- a) Ecrire l'équation de la réaction de dosage et justifier le caractère total de cette réaction N1 + T2
- b) Calculer la concentration molaire de la solution de diméthylamine N2
- c) Déterminer à l'aide de la courbe la valeur approximative du pKa du couple acide-base de la diméthylamine N1
- d)
  - Vérifier par le calcul le pH au point d'équivalence N5
  - Prévoir par le calcul le pH après addition de 120 cm<sup>3</sup> de solution de HCl 0,02 M
- e) Parmi les indicateurs proposés ci-dessous, choisir celui qui est le plus adapté à ce titrage. Justifier votre réponse. T1

	Zone de virage
Méthylorange	3,1 - 4,4
Bleu de bromothymol	6,0 - 7,6
Phénolphtaléine	8,2 - 9,8

## Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2000	Nom et prénom du candidat:
Section: <i>B. C</i>	.....
Branche: <i>Chimie</i>	.....

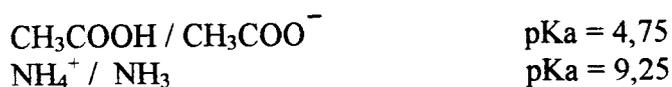
### III. Le pH des solutions aqueuses d'acides, de bases et de sels

**9P**

1) Quatre béchers contiennent des solutions aqueuses de concentrations identiques des substances suivantes :

- solution 1 : acide éthanique
- solution 2 : éthanoate de sodium
- solution 3 : ammoniac
- solution 4 : chlorure d'ammonium

a) Sans opérer de calculs, classer les quatre solutions par valeurs croissantes de leur pH  
Justifier le classement en vous basant sur les valeurs suivantes : T2



b) On mélange un même volume des solutions 1 et 2 et on obtient une solution tampon.  
Calculer le pH de cette solution tampon. N1  
Expliquer le mode d'action de ce mélange tampon en vous basant sur des équations T2

2) Le pH d'une solution d'acide acétylsalicylique de concentration  $C_0 = 0,005 \text{ M}$  est de 3,0

- a) Calculer le degré d'ionisation  $\alpha$  et en déduire le pKa du couple acide-base N2
- b) Calculer le pH d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_0 = 0,005 \text{ M}$   
Expliquer pourquoi ce pH est différent de 3,0

N1 + T1

### IV. Les aldéhydes

**13P**

1) Expliquer pourquoi les réactions d'addition nucléophile sont faciles à réaliser sur le groupement carbonyle C5

2) Action de la liqueur de Fehling sur un aldéhyde :

a) Etablir les équations traduisant :

-la préparation du réactif

-la réaction rédox entre l'aldéhyde R-CHO et le réactif de Fehling C5

Indiquer les observations.

b) On traite à chaud 0,29 g d'un aldéhyde par un excès de liqueur de Fehling.

On obtient 1,43 g de précipité rouge.

Quelle est la masse molaire de cet aldéhyde ? N3

## Tableau des pK<sub>a</sub>

(abréviations: ac. = acide; cat. = cation; an. = anion)

acides forts (plus forts que H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) HI, HBr, HClO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		bases négligeables		
cat. hydronium	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	eau	-1,74
ac. chlorique	HClO <sub>3</sub>	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	an. chlorate	-1,00
ac. trichloroéthanoïque	CCl <sub>3</sub> COOH	CCl <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	an. trichloroéthanoate	0,70
ac. iodique	HIO <sub>3</sub>	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	an. iodate	0,80
cat. hexaqua thallium (III)	Tl (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	Tl(OH) (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> <sup>2+</sup>	cat. pentaqua hydroxo thallium (III)	1,14
ac. oxalique	HOCCOOH	HOCCOO <sup>-</sup>	an. hydrogénéooxalate	1,23
ac. dichloroéthanoïque	CHCl <sub>2</sub> COOH	CHCl <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	an. dichloroéthanoate	1,26
ac. sulfureux	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	an. hydrogénosulfite	1,80
an. hydrogénosulfate	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	an. sulfate	1,92
ac. chloreux	HClO <sub>2</sub>	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	an. chlorite	2,00
ac. phosphorique	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	an. dihydrogénophosphate	2,12
ac. fluoroéthanoïque	CH <sub>2</sub> FCOOH	CH <sub>2</sub> FCOO <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
ac. chloroéthanoïque	CH <sub>2</sub> ClCOOH	CH <sub>2</sub> ClCOO <sup>-</sup>	an. chloroéthanoate	2,86
ac. bromoéthanoïque	CH <sub>2</sub> BrCOOH	CH <sub>2</sub> BrCOO <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
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. lactique	CH <sub>3</sub> CHOHCOOH	CH <sub>3</sub> CHOHCOO <sup>-</sup>	an. lactate	3,08
ac. nitreux	HNO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	an. nitrite	3,14
ac. iodoéthanoïque	CH <sub>2</sub> ICOOH	CH <sub>2</sub> ICOO <sup>-</sup>	an. iodoéthanoate	3,16
ac. fluorhydrique	HF	F <sup>-</sup>	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 <sup>-</sup>	an. acétylsalicylate	3,48
ac. cyanique	HOCN	OCN <sup>-</sup>	an. cyanate	3,66
ac. méthanoïque	HCOOH	HCOO <sup>-</sup>	an. méthanoate	3,75
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> <sup>-</sup>	an. ascorbate	4,17
ac. benzoïque	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	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	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	an. éthanoate	4,75
ac. propanoïque	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$	an. propanoate	4,87
cat. hexaqua aluminium	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$	cat. hexaqua hydroxo aluminium	4,95
cat. pyridinium	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	pyridine	5,25
cat. hydroxylammonium	$\text{NH}_3\text{OH}^+$	$\text{NH}_2\text{OH}$	hydroxylamine	6,00
dioxyde de carbone	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{HCO}_3^-$	an. hydrogénocarbonate	6,12
ac. sulfhydrique	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{HS}^-$	an. hydrogénosulfure	7,04
an. hydrogénosulfite	$\text{HSO}_3^-$	$\text{SO}_3^{2-}$	an. sulfite	7,20
an. dihydrogénéophosphate	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$	an. hydrogénéophosphate	7,21
ac. hypochloreux	$\text{HClO}$	$\text{ClO}^-$	an. hypochlorite	7,55
cat. hexaqua cadmium	$\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$\text{Cd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^+$	cat. pentaqua hydroxo cadmium	8,50
cat. hexaqua zinc	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^+$	cat. pentaqua hydroxo zinc	8,96
cat. ammonium	$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3$	ammoniac	9,20
ac. borique	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$\text{H}_2\text{BO}_3^-$	an. borate	9,23
ac. hypobromeux	$\text{HBrO}$	$\text{BrO}^-$	an. hypobromite	9,24
ac. cyanhydrique	$\text{HCN}$	$\text{CN}^-$	an. cyanure	9,31
cat. triméthylammonium	$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	triméthylamine	9,87
phénol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	an. phénolate	9,89
an. hydrogénocarbonate	$\text{HCO}_3^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	an. carbonate	10,25
ac. hypoiodeux	$\text{HIO}$	$\text{IO}^-$	an. hypoiodite	10,64
cat. méthylammonium	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	méthylamine	10,70
cat. éthylammonium	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	éthylamine	10,75
cat. triéthylammonium	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	triéthylamine	10,81
cat. diméthylammonium	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	diméthylamine	10,87
cat. diéthylammonium	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	diéthylamine	11,10
an. hydrogénosulfure	$\text{HS}^-$	$\text{S}^{2-}$	an. sulfure	11,96
an. hydrogénéophosphate	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	an. phosphate	12,67
eau	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{OH}^-$	an. hydroxyde	15,74

acides négligeables

**bases fortes**  
(plus fortes que  $\text{OH}^-$ )  
 $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{NH}_2^-$ , anion alcoolate