

Epreuve écrite

<p>Examen de fin d'études secondaires 2003</p> <p>Section: B, C</p> <p>Branche: CHIMIE</p>	<p style="text-align: center;">Nom et prénom du candidat</p> <p style="text-align: center;">_____</p> <p style="text-align: center;">03 JUIN 2003</p> <p style="text-align: center;">_____</p>
---	--

QC = question de cours(20 p.) QT = question de transfert(20 p.); AN = application numérique(20 p.)

I. Oxydation d'un alcool (12 points)

On réalise l'oxydation catalytique de 35 cm³ d'éthanol ($\rho = 790 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$). Au cours de cette réaction l'alcool est transformé en aldéhyde et une partie de celui-ci est oxydé en acide carboxylique.

- 1) Ecrire les équations correspondant aux réactions. QC 2
- 2) Sur la moitié du mélange d'aldéhyde et d'acide obtenu on fait réagir la liqueur de Fehling à chaud.
 - a) Dresser le système rédox qui traduit la réaction. QC 4
 - b) On constate que le précipité formé présente, après lavage et séchage, une masse de 28,6g. Calculer la quantité d'aldéhyde qui se trouvait dans le mélange liquide fourni par l'oxydation catalytique de l'alcool. AN 1
- 3) Sur l'autre moitié du mélange on fait réagir le magnésium. Calculer le volume de gaz dégagé (c.n.t.p.) au cours de cette réaction. AN 5

II. Estérification et hydrolyse (14 points)

- 1) Ecrire le mécanisme détaillé de la réaction d'estérification en milieu acide. QC 6
- 2) Un ester A a pour formule $\text{R}-\text{COO}-\text{R}'$ R et R' étant des radicaux alkyles
La masse molaire de cet ester A est $116 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
Par Hydrolyse de cet ester on obtient un acide B et un alcool C.
 - a) On prélève 1,5 g de B que l'on dilue dans de l'eau pure. La solution obtenue est dosée par une solution d'hydroxyde de sodium à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'équivalence a lieu lorsqu'on a ajouté $12,5 \text{ cm}^3$ de base.
 - i) Quelle est la masse molaire de B? AN 2
 - ii) Ecrire la formule semi-développée et le nom de B. QT 1
 - b) Le composé C a pour formule $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Son oxydation conduit à un composé D qui donne avec la D.N.P.H un précipité jaune, mais est sans action sur le réactif de Schiff.
 - i) Ecrire la formule semi-développée et le nom de D. QT 1
 - ii) Ecrire la formule semi-développée de C. La molécule est-elle chirale? Si oui, représenter les deux énantiomères et appliquer la nomenclature CIP. QT 3
 - c) Ecrire la formule semi-développée de l'ester. QT 1

Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2003

Section: B, C

Branche: CHIMIE

Nom et prénom du candidat

III. Composés azotés

(19 points)

composé	M (g · mol ⁻¹)	t _{eb} (°C)
propylamine	59	48,7
N-méthyléthylamine	59	37
triméthylamine	59	3,5
n-butane	58	-1
propan-1-ol	60	97

- 1) Commenter et expliquer les valeurs du tableau ci-dessus. QC 4
- 2) On fait réagir la triéthylamine sur l'iodoéthane en solution alcoolique. QC 3
 - a) Ecrire l'équation de la réaction. et en donner une interprétation. QC 1
 - b) Quelle propriété des amines a-t-on mis en évidence? QC 1
- 3) On dispose d'une solution 0,1M d'aniline (aminobenzène). Le pH de cette solution est 8,8. AN 2
 - a) A partir de ces données calculer le degré de dissociation de l'aniline dans la solution. AN 2
 - b) Le pH d'une solution d'ammoniac de même concentration 0,1 mol.L⁻¹ a un pH de 11,1. Quelle est la base la plus forte, l'aniline ou l'ammoniac? Justifier la réponse. Confirmer le raisonnement par une interprétation électronique de la basicité de l'aniline en faisant appel à sa mésomérie. QT 4
- 4) Structure des acides aminés:
 - a) Sachant que pour l'alanine le résidu acide aminé R est un radical méthyle représenter l'alanine naturelle en projection de Fischer. QT 1
 - b) Ecrire la formule de structure spatiale de la L-alanine et appliquer la nomenclature CIP. QT 2
 - c) Pour la valine le résidu R est un radical isopropyle. Montrer la formation du tripeptide Ala – Val – Al . Encadrer les liaisons peptidiques. QT 2

IV. Acide ascorbique

(15 points)

L'acide ascorbique ou vitamine C vendue sous forme de comprimés, est un monoacide faible de formule brute C₆H₈O₆.

Dans la suite de l'exercice on pourra représenter l'acide ascorbique par la formule AH.

- 1) On dissout un comprimé contenant cette vitamine dans 100 cm³ d'eau distillée et on dose cette solution S par une solution d'hydroxyde de sodium à 0,300 mol.L⁻¹. La courbe d'évolution du pH est donnée ci-dessous

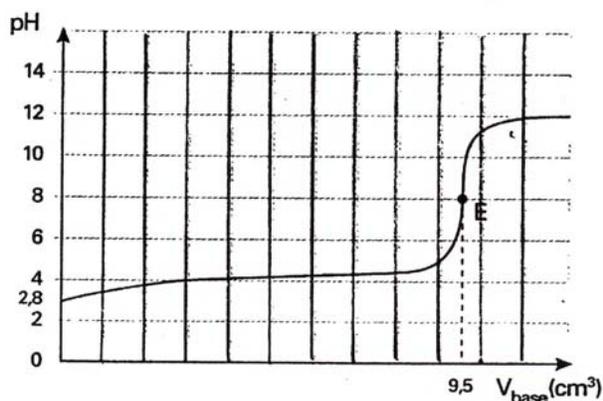
Epreuve écrite

Examen de fin d'études secondaires 2003

Section: B, C

Branche: CHIMIE

Nom et prénom du candidat



- a) L'allure de la courbe de dosage est celle d'un acide faible. Justifier cette affirmation. QT 1
- b) Ecrire l'équation de la réaction de l'acide ascorbique avec l'eau. QT 1
- c) A l'aide de la courbe déterminer:
 - i) le pK_a du couple acide-base étudié AN 1
 - ii) la concentration molaire de l'acide dans la solution S AN 1
- d) Calculer la masse d'acide ascorbique dissoute dans les 100 cm^3 . AN 1
- e) Déterminer par calcul le pK_a du couple acide-base étudié. AN 2
- f) Lequel des indicateurs suivants faut-il choisir pour effectuer ce dosage? QT 1

indicateur	zone de virage
méthylorange	pH 3,1 - 4,4
bleu de bromothymol	pH 5,5 - 7,5
rouge de phénol	pH 6,4 - 8,2

- 2) On remplace le comprimé précédent par un comprimé Vitascorbol 500 tamponné contenant 250 mg d'acide ascorbique et 281,2 mg d'ascorbate de sodium.
- a) Quel est le pH de la solution aqueuse S' de volume 100 cm^3 obtenue en dissolvant ce comprimé? AN 2
 - b) A quelle partie de la courbe précédente la solution S' correspond-elle? Justifier la réponse. QT 2
 - c) Quel volume de la solution d'hydroxyde de sodium à $0,300 \text{ mol.L}^{-1}$ doit-on ajouter à 10 cm^3 de la solution S' pour amener son pH à 6? AN 3

Corrigé

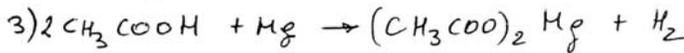
I. Oxydation des alcools

1) voir p. 53

2) a) voir p. 65

b) $n_{\text{CH}_3\text{CHO}} = n_{\text{Cu}_2\text{O}} = \frac{28,6}{143} = 0,2 \text{ mol}$

$n_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ dans le mélange : $2 \cdot 0,2 = 0,4 \text{ mol}$



$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 35 \cdot 0,79 = 27,65 \text{ g} \Rightarrow n = \frac{27,65}{46} = 0,6 \text{ mol}$

$n_{\text{acide}} = n_{\text{alcool}}$

$n_{\text{acide obtenu par ox. cat.}} : 0,6 - 0,4 = 0,2 \text{ mol}$

$n_{\text{acide qui réagit avec Hg}} : 0,2 : 2 = 0,1 \text{ mol}$

$n_{\text{H}_2} = 0,1 : 2 = 0,05 \text{ mol} \Rightarrow V_{\text{H}_2} = 0,05 \cdot 22,4 = 1,12 \text{ l H}_2$

QC 2

QC 4

AN 1

AN 5

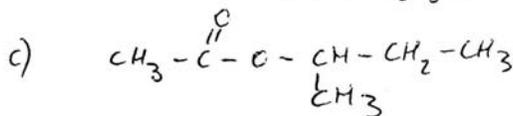
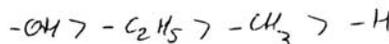
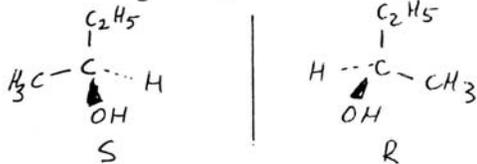
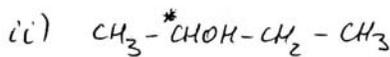
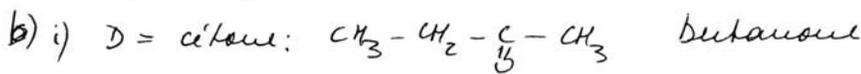
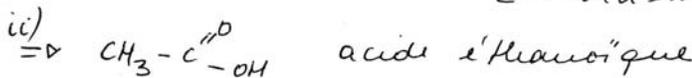
12

II. Estérification et hydrolyse

1) voir p. 56-57

2) a) $n_{\text{acide}} = n_{\text{base}} = 2 \cdot 0,0125 = 0,0250 \text{ mol}$

i) $M = \frac{1,5}{0,025} = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $M_{\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}} = 60$
 $2 \Rightarrow 14n = 142 \Rightarrow n = 1$



QC 6

AN 2

QT 1

QT 1

QT 3

QT 1

14

III. Composés azotés

1) voir p. 80

QC 4

2) voir p. 83

QC 3

QC 1

3) a) $pOH = 14 - 8,8 = 5,2 \Rightarrow [OH^-] = 6,31 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot l^{-1}$

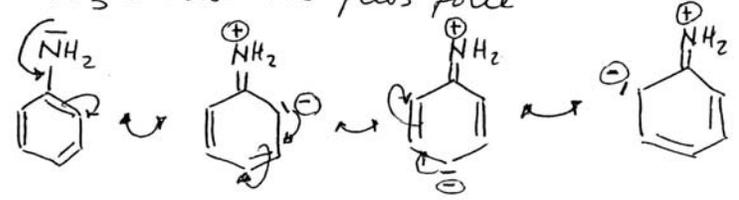
$$\alpha = \frac{[OH^-]}{C_0} \Leftrightarrow \alpha = \frac{6,31 \cdot 10^{-6}}{10^{-1}} \Leftrightarrow \alpha = 6,31 \cdot 10^{-5}$$

AN 2

b) $pK_{NH_3(aq)} > pK_{C_6H_5NH_2(aq)} \Rightarrow [OH^-]_{ds. NH_3(aq)} > [OH^-]_{ds. C_6H_5NH_2(aq)}$

$\Rightarrow C_6H_5NH_2$ moins dissociée que NH_3

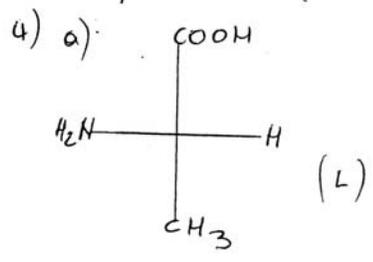
$\Rightarrow NH_3 =$ base la plus forte



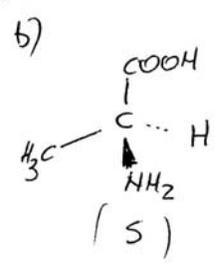
QT 4

$-NH_2 =$ donneur de doublet (H^+)

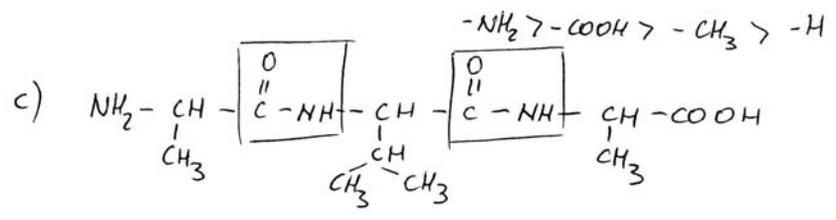
charge \oplus sur N dans 3 formules contributives \Rightarrow fixation de H^+ difficile \Rightarrow basicité \downarrow



QT 1



QT 2



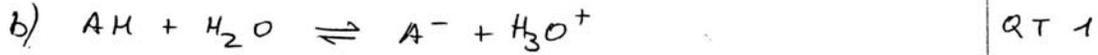
QT 2

19

A

IV. Acide ascorbique

1) a) pH au P.E. > 7 (augmentation considérable du pH au début du titrage) QT 1



c) i) $pK_a = pH \text{ au } \frac{P.E.}{2} \approx 4$ AN 1

ii) $C_{OAH} = \frac{9,5 \cdot 10^{-3} \cdot 3 \cdot 10^{-1}}{10^{-1}} = 2,85 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot l^{-1}$ AN 1

d) $m = 2,85 \cdot 10^{-2} \cdot 176 = \underline{5,016 \text{ g}}$ AN 1

e) $pH_{initial} = 2,8 \Rightarrow [CH_3O^+] = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1}$
 $x^2 + K_a x - K_a \cdot C_0 = 0$ avec $x = [CH_3O^+]$ AN 2
 $(1,58 \cdot 10^{-3})^2 + K_a \cdot 1,58 \cdot 10^{-3} - K_a \cdot 2,85 \cdot 10^{-2} = 0$
 $\Leftrightarrow K_a = 9,32 \cdot 10^{-5} \Rightarrow \underline{pK_a = 4,03}$

f) rouge de phénol, car sa zone de virage comprend le pH au P.E. QT 1

2) a) $M_{AH} = \frac{9250}{176} \Leftrightarrow M_{AH} = 1,42 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ AN 2

$M_{A^-} = \frac{0,2812}{198} \Leftrightarrow M_{A^-} = 1,42 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$pH = pK_a + \log \frac{1,42 \cdot 10^{-3}}{1,42 \cdot 10^{-3}} \Leftrightarrow \underline{pH = 4,03}$

b) partie avant le P.E. \Rightarrow solution tampon mélange acide et base conj. QT 2



$(1,42 \cdot 10^{-3} - x) \text{ mol}$ $(1,42 \cdot 10^{-3} + x) \text{ mol}$

$6 = 4 + \log \frac{1,42 \cdot 10^{-3} + x}{1,42 \cdot 10^{-3} - x}$ AN 3

$\Leftrightarrow 1,42 \cdot 10^{-3} + x = 100(1,42 \cdot 10^{-3} - x)$

$\Leftrightarrow x = 1,39 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$V = \frac{1,39 \cdot 10^{-3}}{0,3} = 4,64 \cdot 10^{-3} \text{ l} \approx \underline{4,6 \text{ ml}}$