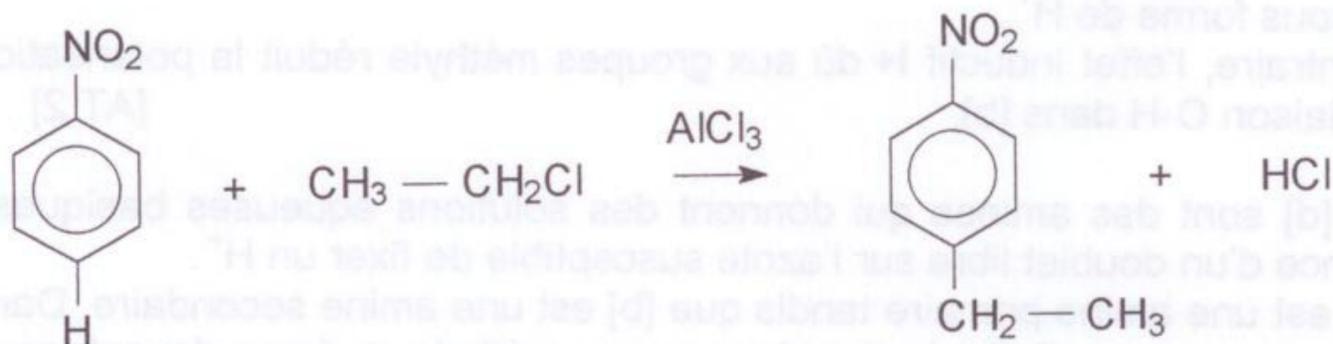


Q1 Mécanismes réactionnels / synthèse ratée

QC8+AT6+EN4 = 18pts

a) cours p 44

[QC 6]



[AT 2]

$$b) n(\text{nitrobenzène}) = \frac{m}{M_{\text{mol}}} = \frac{246 \text{ g}}{123 \text{ g/mol}} = 2 \text{ mol}$$

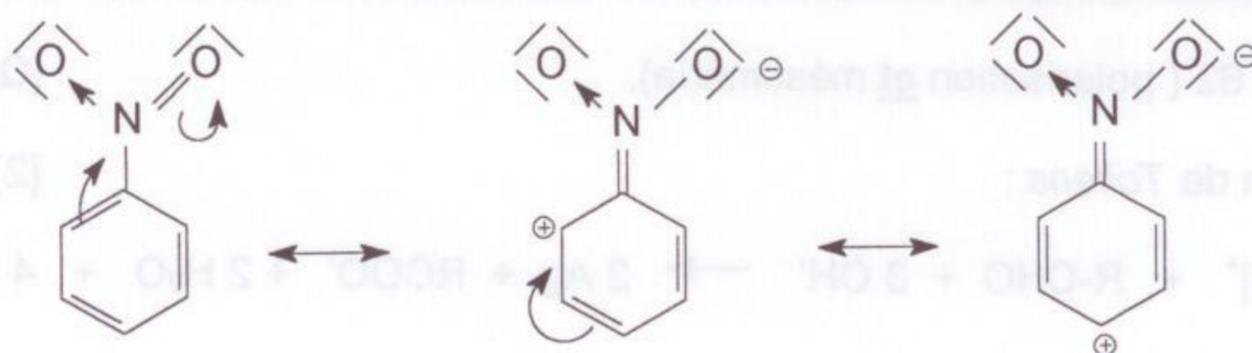
théoriquement, il faudrait aussi obtenir 2 mol de produit.

réellement, on obtient :

$$n(\text{para-éthyl-nitrobenzène}) = \frac{m}{M_{\text{mol}}} = \frac{0,61 \text{ g}}{151 \text{ g/mol}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{rendement} = \frac{\text{quantité réelle}}{\text{quantité théor.}} = \frac{4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{2 \text{ mol}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ ou } 0,2\% \quad [\text{EN 4}]$$

c) Le groupe nitro oriente une deuxième SE vers les positions méta.
en effet :

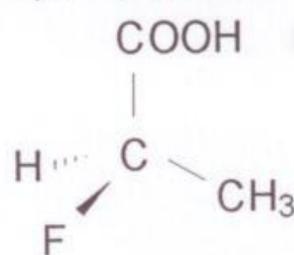
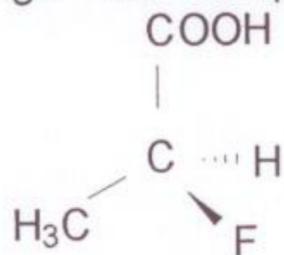


Comme le réactif électrophile est un cation carbénium $\text{CH}_3 - \overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2$,
il sera repoussé de la position para. On obtient surtout l'isomère méta. [AT 4]

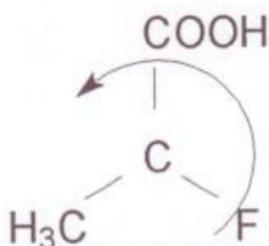
Q2 Structure et propriétés

QC4+AT10 = 14pts

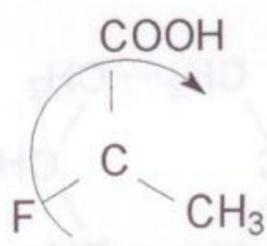
a) cours page 51 et 68-69 [QC 4]

b) il s'agit du composé [e] qui possède un atome ^2C asymétrique.

priorités

 $\text{F} > \text{COOH} > \text{CH}_3 > \text{H}$ 

acide S-2-fluoropropanoïque

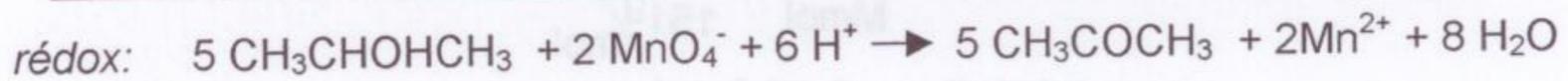
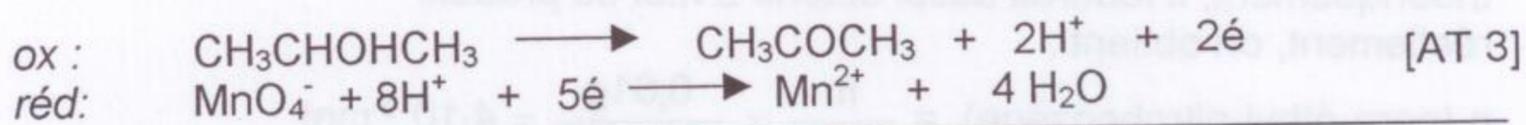


acide R-2-fluoropropanoïque

[AT 4]

CORRIGÉ

- c) [b] et [e] donnent des solutions aqueuses acides : présence du groupement $-\text{COOH}$;
 [e] est un acide plus fort que [b], car l'effet inductif I⁻ exercé par l'atome F augmente la polarisation de la liaison O-H dans [e], ce qui favorise le départ de H sous forme de H⁺.
 Au contraire, l'effet inductif I⁺ dû aux groupes méthyle réduit la polarisation de la liaison O-H dans [b]. [AT 2]
- d) [a] et [d] sont des amines qui donnent des solutions aqueuses basiques : présence d'un doublet libre sur l'azote susceptible de fixer un H⁺.
 Or [a] est une amine primaire tandis que [b] est une amine secondaire. Dans l'amine secondaire, l'effet I⁺ des deux groupes éthyle renforce davantage la densité électronique sur l'azote facilitant la capture d'un H⁺. [AT 2]
- e) Il s'agit du composé [c] qui est un alcool secondaire.



Le produit organique obtenu est une cétone; elle donne un précipité jaune avec la DNPH mais ne réagit pas avec le réactif de SCHIFF. [AT 1]

Q3 Le groupement carbonyle

QC6+EN8 = 14pts

- a) cours p 62 (polarisation et mésomérie). [QC 6]
- b) réaction de Tollens : [2]



$$n(\text{Ag}) = \frac{m}{M_{\text{mol}}} = \frac{4,316 \text{ g}}{107,9 \text{ g/mol}} = 0,04 \text{ mol}$$

selon l'éq.:

$$\frac{n(\text{RCHO})}{n(\text{Ag})} = \frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} \Leftrightarrow n(\text{RCHO}) = \frac{n(\text{Ag})}{2} = 0,02 \text{ mol} \quad \text{correspondant à } 2,24 \text{ g}$$

$$M_{\text{mol}}(\text{RCHO}) = \frac{2,24 \text{ g}}{0,02 \text{ mol}} = 112 \text{ g/mol} \quad [3]$$

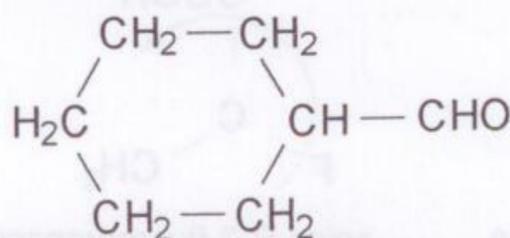
formule générale : $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{CHO}$

$$12n + 2n - 1 + 29 = 112$$

$$14n = 84 \quad \text{donc } n = 6$$

formule brute : $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CHO}$ [2]

formule semi-dév : [1]



CORRIGÉ

Q4 pH des solutions

AT4 + EN10 = 14pts



b) $K_a = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]}$ [AT 1]

c)

$$n(\text{HCOOH}) = \frac{m}{M_{\text{mol}}} = \frac{2,3 \text{ g}}{46 \text{ g/mol}} = 0,05 \text{ mol}$$

$$c_0(\text{HCOOH}) = \frac{n}{v} = \frac{0,05 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0,025 \text{ mol/L}$$

$$x^2 + K_a x - K_a c_0 = 0$$

$$x^2 + 1,78 \cdot 10^{-4} x - 4,45 \cdot 10^{-6} = 0$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 2,02 \cdot 10^{-3} = 2,69$$

[EN 3]

$$\text{pKa} = 3,75$$

$$K_a = 10^{-3,75} = 1,78 \cdot 10^{-4}$$

d)

$$\alpha = \frac{n(\text{dissocié})}{n(\text{total})} = \frac{2,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,025 \text{ mol}} = 0,0809 \text{ ou } 8,09\%$$

(ou calcul utilisant la relation $K_a = \frac{\alpha^2 \cdot c_0}{1 - \alpha}$) [EN2]

e)

$$\text{nouvelle concentration } c_0 = \frac{0,025 \text{ mol/L}}{100} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$K_a = \frac{\alpha^2 \cdot c_0}{1 - \alpha}$$

$$\alpha^2 \cdot c_0 + K_a \cdot \alpha - K_a = 0$$

$$\alpha = 0,56 \text{ ou } 56\%$$

[EN 2]

f) La dissociation de l'acide s'accroît lorsque la dilution augmente. En forte dilution, les acides faibles finiront par être totalement dissociés comme les acides forts ! [AT 1]

g) Diluer revient à augmenter la concentration de l'eau par rapport aux autres corps concernés par l'équilibre. Selon la loi de la modération, la réaction doit reprendre dans le sens qui consomme de l'eau, donc dans le sens de la dissociation de l'acide. [AT 1]

g) En ajoutant la base conjuguée, on obtient une solution tampon.

donc $\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{n(\text{base})}{n(\text{acide})}$ or $\frac{n(\text{base})}{n(\text{acide})} = 2$

alors $\text{pH} = 3,75 + \log 2 = 4,05$ [EN 3]