

## Epreuve écrite

**Examen de fin d'études secondaires 2002**

**Section:** B, C

**Branche:** Chimie

**Nom et prénom du candidat**

Repêchage

13 JUIN 2002

QC = question de cours ; QT = question de transfert ; AN = application numérique

### **I. Hydratation d'un alcène**

**12 points**

- 1) Etudier la réaction de l'eau acidulée sur le propène
  - a) Ecrire l'équation globale. QC1
  - b) Etudier le mécanisme réactionnel. QC4
  
- 2) Un alcène linéaire présentant deux isomères de configuration A et A' conduit, par hydratation, à un seul alcool B (mais présentant aussi deux isomères de configuration). La molécule B renferme 21,6% (en masse) d'oxygène.
  - a) Déterminer la formule brute de B. AN2
  - b) Quelle est la formule brute de l'alcène de départ? Ecrire les formules développées et les noms de A et A'. QT2
  - c) Préciser le type d'isomérisation de B, donner la représentation spatiale des deux isomères et appliquer la nomenclature CIP. QT3

### **II. Estérification**

**8 points**

On désire obtenir de l'éthanoate de 3-méthylbutyle, composé à odeur caractéristique de banane à partir d'un acide carboxylique et d'un alcool.

- 1) Donner les noms de l'acide et de l'alcool. Ecrire l'équation de la réaction en utilisant les formules semi-développées. QT3
  
- 2) On chauffe à reflux un mélange de 0,276 mol d'alcool avec 0,525 mol d'acide en présence d'acide sulfurique concentré.
  - a) Calculer la composition du mélange à l'équilibre, si la constante d'équilibre vaut 4. AN3
  - b) Quel est le rendement de la réaction ? AN1
  - c) Au moment où on arrête le chauffage on parvient à extraire 0,191 mol d'ester du mélange réactionnel. Avait-on atteint l'équilibre avant de procéder à l'extraction ? Justifier. QT1

## Epreuve écrite

**Examen de fin d'études secondaires 2002**

**Section:** B, C

**Branche:** Chimie

**Nom et prénom du candidat**

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

### III. Composés oxygénés

**16 points**

- 1) Les molécules d'éthanol et de phénol possèdent toutes les deux un groupement hydroxyle, mais les deux composés se distinguent par leurs propriétés acido-basiques.
  - a) Décrire le comportement d'une solution aqueuse d'éthanol vis-à-vis d'un papier indicateur de pH. QC1
  - b) Etudier la réaction de l'éthanol avec le sodium. Quel caractère de l'éthanol a-t-on mis en évidence par cette réaction ? QC4
  - c) Ecrire l'équation de la réaction du phénol sur l'eau. Noter les couples acide/base correspondants. QT1
  - d) Comparer la basicité de l'ion éthanolate avec celle de l'ion phénolate. QT1
  - e) Justifier l'acidité du phénol sur base des formules contributives à sa mésomérie. QT3
- 2) Dresser le système rédox pour la réaction de l'éthanal avec la liqueur de Fehling. QC3
- 3) Un composé organique aliphatique à chaîne saturée A a la formule brute  $C_4H_8O$ .
  - a) A donne un précipité jaune avec la DNPH. Quel renseignement en déduit-on ? QT1
  - b) A donne une réaction positive avec la liqueur de Fehling. Quel autre renseignement en déduit-on ? QT1
  - c) L'oxydation de A par une solution acidulée de dichromate de potassium donne un produit B à chaîne ramifiée. Déduire de ces faits la formule développée et le nom de A. QT1

### IV. Composés azotés

**13 points**

- 1) Faire une étude expérimentale comparée de la dissociation ionique de solutions 1M de méthylamine, d'ammoniaque et d'hydroxyde de sodium. Conclure. QC7
- 2) Une solution aqueuse de triméthylamine de concentration  $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  a un pH égal à 10,8.
  - a) Montrer par un calcul qu'il s'agit d'une base faible. AN2
  - b) Calculer le degré de dissociation de la solution de triméthylamine. AN2
- 3) Calculer la concentration molaire d'une solution de chlorure d'ammonium dont le pH vaut 5,60. AN2

### Epreuve écrite

**Examen de fin d'études secondaires 2002**

**Section:**

**Branche:**

**Nom et prénom du candidat**

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

#### **V. Dosage d'un acide organique**

**11 points**

On dose  $20 \text{ cm}^3$  d'une solution aqueuse d'un monoacide organique noté AH par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $c_B = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Un pH-mètre permet de suivre l'évolution du pH du mélange au cours du dosage.

1) La courbe  $\text{pH} = f(V_B)$  ( $V_B$  = volume de la solution de base ajoutée) présente deux points remarquables :

- le point M tel que  $V_M = 12,2 \text{ ml}$  ;  $\text{pH}_M = 3,75$
- le point d'équivalence P.E tel que  $V_{P.E} = 24,4 \text{ ml}$  ;  $\text{pH}_{P.E} = 8,42$

- a) Déterminer la concentration molaire de l'acide. AN1
- b) A l'aide des données précédentes donner la valeur du  $\text{pK}_a$  de l'acide dosé. Justifier la réponse. QT2
- c) Identifier l'acide dosé dans le tableau suivant. AN1

Acide	$\text{CHCl}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_2\text{ClCOOH}$	$\text{HCOOH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$
Ka	$5,50 \cdot 10^{-2}$	$1,38 \cdot 10^{-3}$	$1,78 \cdot 10^{-4}$	$1,35 \cdot 10^{-5}$

2) Parmi les indicateurs colorés suivants, déterminer celui qui convient pour ce dosage. Justifier la réponse. QT1

Indicateur	Zone de virage
rouge de méthyle	4,2-6,2
bleu de bromothymol	6,0-7,6
phénolphtaléine	8,0-10,0

3) a) Calculer le volume de NaOH qu'il faut ajouter à la solution de AH précédente pour avoir un pH de 4. AN3

b) Calculer le pH de la solution après addition de 28 ml de NaOH. AN3

13.06.02

Corrigé

I. ① a) voir manuel p. 43  
b)

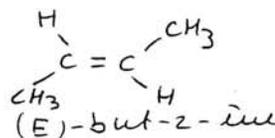
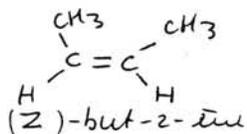
QC 1  
QC 4

② a)  $C_n H_{2n+1} OH \Rightarrow \frac{16}{14n+18} = \frac{21,6}{100} \Leftrightarrow n=4$

AN 2

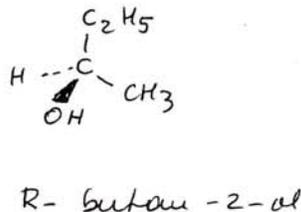
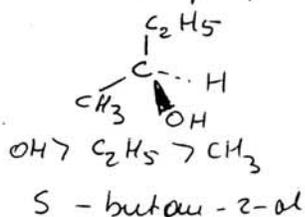
$\Rightarrow C_4 H_{10} O$

b)  $C_4 H_8$

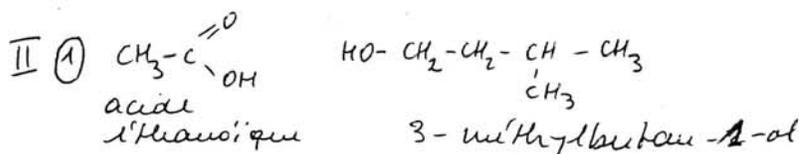


QT 2

c) isomères optiques (énantiomères)

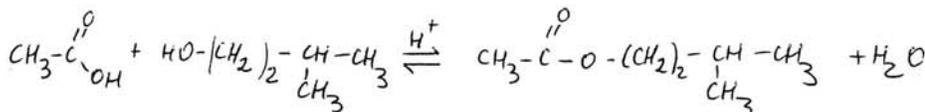


QT 3



12

QT 3



② a)  $K = \frac{x \cdot x}{(0,276-x)(0,525-x)} \Leftrightarrow \frac{x^2}{(0,276-x)(0,525-x)} = 4$

$\Rightarrow x \approx 0,231$

Malcool =  $0,276 - 0,231 = 0,045$  mol

AN 3

Maide =  $0,525 - 0,231 = 0,294$  mol

Maeste =  $M_{eau} = 0,231$  mol

b) rendement :  $\frac{0,231}{0,276} = 0,837 \Rightarrow 83,7\%$

AN 1

c) l'équilibre n'est pas atteint, car

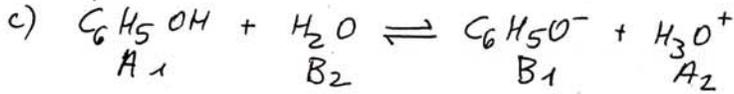
QT 1

$0,191 < 0,231$   
quantité < quantité  
réactifs < à l'équilibre

(P)

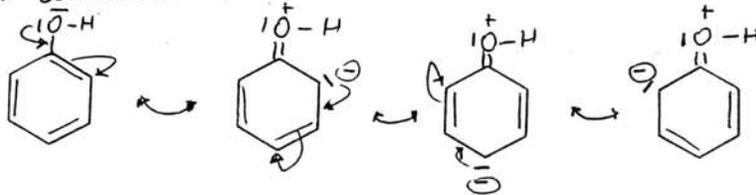
III ① a) p. 52

b) p. 52



d)  $CH_3CH_2O^-$  = base forte  
 $C_6H_5O^-$  = base faible

e) phénol = donneur de doublet  $\Rightarrow$  effet M+  
 densité électronique  $\downarrow$  sur O  
 polarisation de la liaison O-H  $\uparrow$   
 $\Rightarrow$  acidité  $\uparrow$

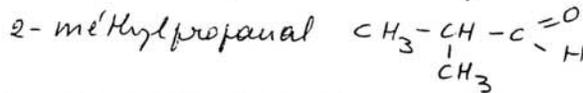


② p. 65

③ a)  $\Rightarrow$  groupement carbonyle

b)  $\Rightarrow$  fonction aldéhyde

c) acide ramifié  $\Rightarrow$  aldéhyde ramifié



QC1

QC4

QT1

QT1

QT3

QC3

QT1

QT1

QT1

16

IV ① p. 81

② pour une base forte  $pOH = -\log C_{\text{base}}$

a)  $\Leftrightarrow pOH = -\log 6 \cdot 10^{-3} \Leftrightarrow pOH = 2,22$

$pH = 14 - 2,22 = 11,78$

or  $10,8 < 11,78$

(dissociation  
partielle)  
 $[OH^-] < C_0$

b)  $pKa = 9,87 \Leftrightarrow pKb = 4,13$

$\Rightarrow Kb = 7,41 \cdot 10^{-5}$

$C_0 \alpha^2 + Kb \alpha - Kb = 0 \Rightarrow \alpha \approx 0,11$

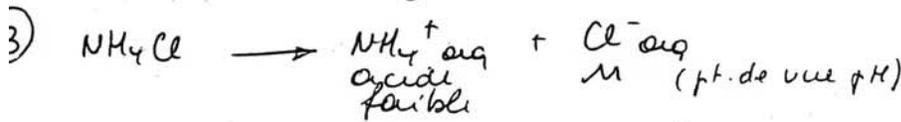
ou  $\alpha = \sqrt{\frac{Kb}{C_0}} = \sqrt{\frac{7,41 \cdot 10^{-5}}{6 \cdot 10^{-3}}} \Leftrightarrow \alpha \approx 0,11$

S.F.

QC7

AN2

AN2



$pK_a = 9,20 \Rightarrow K_a = 6,31 \cdot 10^{-10}$   
 $pH = 5,60 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,51 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$   
 $x^2 + K_a x - K_a \cdot c_0 = 0$  avec  $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$   
 $(2,51 \cdot 10^{-6})^2 + 6,31 \cdot 10^{-10} \cdot 2,51 \cdot 10^{-6} - 6,31 \cdot 10^{-10} \cdot c_0 = 0$   
 $\Leftrightarrow c_0 \approx 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

AN2

① a)  $c_{0 \text{ AH}^-} = \frac{0,1 \cdot 24,4 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} \Leftrightarrow c_0 = 0,122 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

(13) AN1

b)  $pH = pK_a + \log \frac{M_{\text{OA}^-}}{M_{\text{OAH}}}$  or au P.E.  $M_{\text{A}^-} = M_{\text{AH}}$   
 (12,2 ml NaOH)  
 $\Rightarrow pH = pK_a + \log 1$   
 $\Leftrightarrow pH = pK_a = 3,75$

QT 2

c)  $K_a = 10^{-3,75} \Leftrightarrow K_a = 1,78 \cdot 10^{-4} \Rightarrow \text{HCOOH}$

AN 1

② phénolphtaléine, car sa zone de virage comprend le pH au P.E.

QT 1

③ a) mélange tampon avec  $pH = pK_a + \log \frac{M_{\text{HCOO}^-}}{M_{\text{HCOOH}}}$

$M_{\text{HCOOH}} = 0,122 \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 2,44 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

soit x le nb de mol NaOH ajouté

$\Rightarrow M_{\text{HCOO}^-} = x$  et  $M_{\text{HCOOH}} = 2,44 \cdot 10^{-3} - x$

AN 3

$4 = 3,75 + \log \frac{x}{2,44 \cdot 10^{-3} - x}$   
 $\Leftrightarrow \log \frac{x}{2,44 \cdot 10^{-3} - x} = 0,25 \Rightarrow \frac{x}{2,44 \cdot 10^{-3} - x} = 1,78$

$\Leftrightarrow x = 1,78 (2,44 \cdot 10^{-3} - x) \Leftrightarrow x = 1,56 \cdot 10^{-3}$

$M = c \cdot V \Leftrightarrow V = \frac{1,56 \cdot 10^{-3}}{10^{-1}} = 15,6 \cdot 10^{-3} \text{ l}$   
 $= 15,6 \text{ ml}$

b) excès de NaOH (multiplier la base faible)

$M_{\text{NaOH}} \text{ ajouté} : 0,1 \cdot 28 \cdot 10^{-3} = 28 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$M_{\text{NaOH}} \text{ en excès } (28 - 2,44) \cdot 10^{-3} = 0,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

AN 3

$V_{\text{total}} = (20 + 28) \cdot 10^{-3} = 48 \cdot 10^{-3} \text{ l}$

$c_{\text{NaOH}} = \frac{0,36 \cdot 10^{-3}}{48 \cdot 10^{-3}} \Leftrightarrow c_{\text{O NaOH}} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

$pOH = -\log 7,5 \cdot 10^{-3} \Leftrightarrow pOH = 2,12$

$\Rightarrow pH = 11,88$

(11)